

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий  
 Направление подготовки Материаловедение и технологии материалов  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
<b>Исследование закономерностей и механизмов консолидирования дисперсных керамических систем на основе оксидов алюминия и циркония</b>

УДК 666.3-1:620.18

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ81	Чалый Вячеслав Александрович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОМ	Матренин С.В.	к.т.н. доцент		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Якимова Т.Б.	к. э. н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Романцов И.И.	к.т.н		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов	Бужкова С.П.	д.т.н		

*Планируемые результаты обучения по ООП 22.04.01*

<b>Код результата</b>	<b>Результат обучения</b> (выпускник должен быть готов)
P1	Осуществлять сбор и критический анализ информации, включая научные публикации, патенты, маркетинговые исследования в области материаловедения и технологии материалов
P2	Управлять научно-исследовательским и производственным проектом, включая критический анализ проблемных ситуаций, оценки потенциала коллектива и самооценки
P3	Способен представлять и защищать результаты своей работы и деятельности коллектива, включая планы научно-исследовательских работ, производственных проектов, научные публикации и доклады с использованием современных коммуникативных технологий, в том числе на иностранном языке.
P4	Руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
P5	Ориентироваться в современных технологиях новых материалов с учетом экономичности, требований готовой продукции и интеллектуального потенциала предприятия, производства или научной группы
P6	Внедрять в производство технологии получения керамических, металлических наноматериалов и изделий, включая эксплуатацию соответствующего оборудования.
P7	Эксплуатировать оборудование и обрабатывать экспериментальные результаты с целью изучения структуры и свойств материалов, диагностики их эксплуатационных характеристик
P8	Разрабатывать новые и модернизировать существующие технологии получения керамических, металлических материалов и изделий, в том числе наноматериалов

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа новых производственных технологий  
Направление подготовки (специальность) Материаловедение и технологии материалов  
Отделение школы (НОЦ) Отделение материаловедения

УТВЕРЖДАЮ:  
Руководитель ООП  
\_\_\_\_\_  
(Подпись)      (Дата) С.П.Буякова

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
4БМ81	Чалый Вячеслав Александрович

Тема работы:

Исследование закономерностей и механизмов консолидирования дисперсных керамических систем на основе оксидов алюминия и циркония	
Утверждена приказом директора ИШНПТ	Приказ № _____ от _____

Срок сдачи студентом выполненной работы:	10.06.2020
--	------------

### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объектом исследования является керамика на основе оксидов циркония и алюминия. Исследуются методы активирования спекания (механическая активация порошков в планетарной мельнице, добавление нанопорошков (НП) <math>Al_2O_3</math>, <math>Y_2O_3</math>, <math>ZrN</math> и порошков <math>SiO_2</math>), структура и физико-механические свойства рассмотрены вопросы социальной ответственности, проведен экономический анализ производства изделий из исследованной керамики.</p>
---	--

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b></p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Аналитический обзор по теме исследования.</li> <li>– Изучение структуры, свойств и применение керамики на основе <math>ZrO_2</math>.</li> <li>– Изучение процессов порошковой технологии.</li> <li>– Активирование процессов спекания керамики на основе оксидов алюминия, циркония, кремния и оксинитрида циркония.</li> <li>– Заключение по работе</li> </ul>
<p><b>Перечень графического материала</b> <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Презентация в формате PwrPoint</li> </ul>
<p align="center"><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b> <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p align="center"><b>Раздел</b></p>	<p align="center"><b>Консультант</b></p>
<p><i>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</i></p>	<p align="center">Якимова Татьяна Борисовна</p>
<p><i>Социальная ответственность</i></p>	<p align="center">Романцов Игорь Иванович</p>
<p><i>Английский язык</i></p>	<p align="center">Забродина Ирина Константиновна</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>1. Литературный обзор (русский язык)</p>	
<p>2. Экспериментальная часть (русский язык)</p>	
<p>3. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение (русский язык)</p>	
<p>4. Социальная ответственность (русский язык)</p>	
<p>5. Приложение А (английский язык)</p>	

<p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p>	
--	--

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Матренин С.В.	к.т.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
4БМ81	Чалый Вячеслав Александрович		

## **Обозначения и сокращения**

НП – нанопорошок

УДП – ультрадисперсный порошок

ЭВП – электрический взрыв проводника

ПХС – плазмохимический синтез

ГК-5 – порошок технического глинозема

ЧДА – чисто для анализа

ГП – горячее прессование

ХИП – холодное изостатическое прессование

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа магистра содержит, 143 страниц, 45 рисунков, 28 таблиц, 43 источников.

Ключевые слова: керамика, нанопорошок, механическая активация, активированное спекание, наноиндентирование, рентгеноструктурный анализ.

Объектом исследования является керамика на основе оксидов алюминия, циркония, кремния и оксинитрида циркония.

Цель работы – Исследование закономерностей консолидирования керамики на основе оксидов алюминия и циркония.

В результате исследования были определены плотность прессовок, плотность спечённых образцов, модуль упругости, микротвердость и прочность на наноинденторе, проведен рентгенофазовый анализ спеченной керамики, исследована микроструктура образцов.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: стабильность и однородность свойств керамики, устойчивость изделий к фазовым превращениям при механических нагрузках, высокий уровень эксплуатационных свойств изделий, снижение энергозатрат при производстве изделий, улучшение экологической чистоты производства.

Степень внедрения - Результаты будут использованы для разработки полифункциональных керамических материалов нового поколения.

Область применения: Авиакосмическая промышленность, химическая промышленность, машиностроение, радиоэлектроника.

В будущем планируется использовать результаты для дальнейших исследований активированного спекания оксидной керамики на основе оксидов циркония, кремния и оксинитрида циркония с целью повышения физико-механических характеристик спеченных материалов.

Экономическая эффективность значимость работы - этот проект является научным развитием и началом исследования, поэтому невозможно

рассчитать интегральный показатель его финансовой эффективности. В целом, проект является перспективным с точки зрения потребления ресурсов, так как в отличие от аналогов, проект предусматривает снижение затрат на стоимости будущих продуктов за счет использования относительно недорогого сырья и возможного достижения требуемых физико-механических характеристик.

## ESSAY

The master's final qualifying work contains 145 pages, 45 drawings, 28 tables, 43 sources.

Keywords: ceramics, nanopowder, mechanical activation, activated sintering, nanoindentation, x-ray diffraction analysis.

The object of research is ceramics based on aluminum oxides, zirconium, silicon and zirconium oxynitride.

The purpose of this work is to Study the regularities of consolidation of ceramics based on aluminum and zirconium oxides.

As a result of the study, the density of compressions, the density of sintered samples, the modulus of elasticity, microhardness and strength on the nanoindent were determined, the x-ray phase analysis of sintered ceramics was performed, and the microstructure of samples was studied.

The main design, technological and technical and operational characteristics: stability and uniformity of properties of ceramics, stability of products to phase transformations under mechanical loads, high level of operational properties of products, reduction of energy consumption in the production of products, improvement of environmental cleanliness of production.

Degree of implementation-the Results will be used for the development of multifunctional ceramic materials of a new generation.

Field of application: Aerospace industry, chemical industry, mechanical engineering, radio electronics.

In the future, it is planned to use the results for further research of activated sintering of oxide ceramics based on zirconium oxides, silicon and zirconium oxynitride in order to improve the physical and mechanical characteristics of sintered materials.

Economic efficiency/significance of the work - this project is a scientific development and the beginning of research, so it is impossible to calculate an integral indicator of its financial efficiency. In General, the project is promising from



the point of view of resource consumption, since unlike its analogues, the project provides for reducing the cost of future products by using relatively inexpensive raw materials and possibly achieving the required physical and mechanical characteristics.

## Содержание

Введение .....	13
1. Литературный обзор .....	15
1.1 Свойства и структура керамики на основе оксидов алюминия и циркония .....	15
1.1.1 Керамика на основе $Al_2O_3$ .....	15
1.2 Керамика на основе оксид циркония, их структуры и механические свойства. ....	20
1.2.1 Материалы $ZrN$ и $Zr(ON)_x$ и их свойства .....	34
1.3 Современные технологии оксидных керамик .....	39
1.3.1 Получение исходных порошков.....	39
1.4 Способы формования оксидных порошков.....	42
1.4.1 Холодное прессование в закрытых пресс-формах .....	43
1.4.2 Горячее прессование .....	44
1.4.3 Гидростатическое прессование .....	47
1.5 Спекание оксидных керамик .....	48
1.5.1 Методы активированного спекания .....	50
1.5.2 Искровое плазменное спекание.....	52
1.6 Методы исследования состав материалов .....	57
2 Экспериментальная часть .....	62
2.1 Материалы, оборудование, методики исследования.....	62
2.1.1 Исполуемые порошки и методы получения .....	62
2.2 Результаты эксперимента .....	73
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение.....	88

4.1	Технико-экономическое обоснование научно-исследовательской работы	88
4.2	Потенциальные потребители результатов исследования .....	89
4.3	SWOT-анализ .....	90
4.4	Планирование и график НИР .....	92
4.4.1	Определение трудоемкости выполнения работ.....	93
4.4.2	Техническая готовность НИР .....	95
4.4.3	Построение график работ .....	97
4.5	Расчет бюджета затрат на НИР .....	99
4.5.1	Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ. ....	100
4.5.2	Расчет заработной платы .....	101
4.6	Оценка ресурсоэффективности .....	103
5	Социальная ответственность .....	106
	Введение .....	106
5.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	106
5.2	Производственная безопасность .....	107
5.2.1	Анализ выявленных вредных факторов.....	108
5.2.2	Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов .....	112
5.3	Экологическая безопасность .....	117
5.3.1	Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду....	117
5.3.2	Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.....	117
5.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	118

5.4.1 Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований .....	118
5.4.2 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.....	119
5.4.3 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС .....	119
Заключение .....	121
Список используемых источников.....	123
Приложение .....	128

## Введение

Техническая керамика – является новым видом материалов, так что это большая часть производства, так и по стоимости продукции существенно уступают производству традиционных полимерных металлических и остальных материалов. Вместе с тем что роста ее выпуска намного превосходят соответствующие показатели для стали, меди, алюминия и других металлов.

Каменный век и бронзовый век были названы в качестве материалов, которые доминировали в этих крупных исторических периодах. Следовательно, современная эпоха, которая сталкивается с постоянно растущим ассортиментом керамических материалов для промышленного или биомедицинского использования, может быть охарактеризована как «эпоха керамики». Керамические материалы, специально разработанные для медицинского и стоматологического использования, называются биокерамикой. За последнее десятилетие технология циркония способствовала быстрому развитию бессточной стоматологии, которая может обеспечить высокую биосовместимость, улучшенную эстетику и улучшенную прочность.

Развитие в производстве керамических материалов непосредственно связано с использованием и поиском новых видов сырьевых материалов и способов активирования спекания и так далее . Наиболее действенный метод в плане активирования процессов для получения керамических материалов в настоящее время являются введение модифицирующих добавок. Частично или полностью стабилизированная керамика на основе диоксида циркония должна отвечать конкретным требованиям: иметь высокую химическую стойкостью к воздействию агрессивных сред, иметь высокие механические свойства и хорошую ударную вязкость, достаточно для предотвращения разрушения изделий в процессе эксплуатации.

В высокой степени свойства материалов керамических зависят от морфологии и химического состава исходных порошковых составов. Особое внимание представляет монодисперсные нанопорошки, которые являются важнейшими исходными материалами для изготовления керамики с повышенными механическими, электрическими, термическими, оптическими, каталитическими свойствами, радиационной и коррозионной стойкостью.

Циркониевая керамика в самом деле является весьма перспективным инструментальным и функциональным материалом. Как известно, что перспективы в качестве добавок к циркониевой керамики имеются добавки  $Y_2O_3$ , тем более в ультрадисперсном состоянии для повышения механических, трибологических характеристик, и в этом случае дают возможность получить материалы с повышением тепло-электропроводности. Наиболее распространенными методами для получения высокопрочной керамики являются методы порошковой технологии. Процесс компактирования составов может как проводиться с помощью различных методов. Препятствием являются сложность и низкая производительность технологии, а также, как правило, полученная изделия имеет не хорошие механические свойства. Поэтому в настоящее время тем не менее существует проблема активирования упрочнения и модификации керамики имеет важное практическое значение.

## **1. Литературный обзор**

### **1.1 Свойства и структура керамики на основе оксидов алюминия и циркония**

#### **1.1.1 Керамика на основе $Al_2O_3$**

Керамику, в основном состоящую из оксида алюминия, в соответствии с названием минерала природного происхождения корунд, называют корундовой керамикой. Искусственно изготовленная корундовая техническая керамика содержит не только  $Al_2O_3$ , а в ряде случаев добавки и примеси. Корундовой керамикой называют содержащую 95% и более  $Al_2O_3$  и корунд является основной кристаллической фазой [1].

Корундовую керамику, предназначенную для разных областей техники, в нашей стране называют по-разному. Все марки корундовой керамики отличаются количеством и типом вводимой добавки, по технологии изготовления и свойствами.

В качестве исходных материалов для производства корундовой керамики применяют главным образом безводные формы оксида алюминия, выпускаемые промышленностью в виде технического глинозема и белого электроплавильного корунда. Безводный оксид алюминия  $Al_2O_3$  имеет несколько кристаллических модификаций. Безусловно установлены  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - модификации глинозема, причем  $\alpha$ - и  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  представляют собой чистый оксид алюминия. В таблице 1 приведены основные свойства кристаллических форм безводного оксида  $Al_2O_3$ .

В природных условиях встречаются только  $\alpha$ - форма в виде минералов корунда, рубина, сапфира.  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  кристаллизуется в тригональной сингонии и относится к оптически одноосным двупредомляющим веществам.

Оптический знак- минус.

Двупреломление слабое, и  $N_o - N_e = 0,008$ . Спайность у кристаллов отсутствует.

Таблица 1 – Свойства кристаллических форм  $Al_2O_3$  [1]

Форма $Al_2O_3$	Система кристаллов	Оптические свойства		Плотность, г/см <sup>3</sup>
		$N_o$	$N_e$	
$\alpha$	Тригональная	1,765	1,757	3,99
$\beta$	Гексогональная	1,66-1,68	1,63-1,65	2,31
$\gamma$	Кубическая	1,73	-	3,65*

\* Для хорошо выкристаллизовавшегося  $\gamma$ -  $Al_2O_3$  обычно составляет 3,47- 3,5.

При нагревании до температур 1600 – 1700 °С  $\beta$  – глинозем переходит в  $\alpha$  –  $Al_2O_3$  с выделением оксида в газообразном состоянии. Показатель преломления  $\beta$  – глинозема, кристаллизующегося в гексагональной системе, колеблется  $N_o = 1,665-1,680$ ;  $N_e = 1,63-1,65$ ;  $N_o - N_e = 0,025-0,045$ . Оптический знак – минус. Присутствие  $\beta$  – глинозема в отожденном корунде понижает механическую прочность, электрофизические свойства и является нежелательным [1].

Технический глинозем (смесь  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ - модификаций  $Al_2O_3$ ) – один из самых часто используемых видов сырья для производства корундовой и другой видов корундовой керамики. Породы служат сырьем для получения глинозема, нахождение естественных гидратов  $Al_2O_3$ , среди которых самое большое значение имеется у боксита, состоящего из 3 типов гидратов в разном количестве при более хорошем содержании гидраргиллита ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ) и бемита ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ).

Способ производства технического глинозема по методу Байера, основывается на разложении исходного сырья в растворе едкой щелочи с образованием нитратом алюмината, который образует раствор, с сопутствующими бокситу примеси ( $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  и др.) остаются в



нерастворенном состоянии. Раствор алюмината очищается от примесей, далее путем соответствующей обработки выделяют чистый гидроксид алюминия. Последний прокаливается в специальных вращающихся печах при температуре 1150 – 1200 °С, в результате образуется белый, сыпучий однородный порошок, который и называется техническим глиноземом, а в керамической технологии его называют сырым или неотожженный глиноземом.

Технический глинозем имеют своеобразную форму зерна. Это своеобразные образования мельчайших кристаллов  $\alpha$  – и  $\gamma$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размером меньше 0,1 мкм, образующие сферическую форму, так называемую сферолитную структуру. Пористая структура которых (истинная пористость составляет около 50 %) оказывает большое влияние на процесс производства изделий, в первую очередь на механический помол и консолидирование. При большинстве сферолитов размером в диапазоне 40 – 70 мкм технический глинозем состоит из крупных зерен (менее 100 – 120 мкм), а также более мелких (несколько мкм).

В процессе изготовления изделий из технического глинозема производят дополнительный обжиг при высоких температурах для того, чтобы осуществить перевод его в  $\alpha$  – форму. При этом изменяется гранулометрический состав глинозема. Наблюдается усадка  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и частичное спекание мелких фракции, как правило, растет. Степень обжига технического глинозема взаимосвязана с его насыпной массой. Насыпная масса неотожженного глинозема равна 0,85, а обожженного дополнительно при температуре 1500 °С – 1,1 – 1,2, а при 1750 °С составляет 1,5 – 1,6 г/см<sup>3</sup>.

Химико-минералогические составы технического глинозема, выпускаемого промышленностью, регламентированы ГОСТ 6912-74. В зависимости от степени чистоты существует 11 марок глинозема, отличающихся различной степенью чистоты и минералогическим составом. Содержание оксида алюминия определяется как разность между 100%-ным и суммарным содержанием примесей должно быть не менее 98%.

Промышленность производит два основных вида электрокорунда: нормальный и электрокорунд – белый. Нормальный (черный), получают путем электроплавки боксита, а белый электрокорунд получается путем плавки в электрических дуговых печах технического глинозема. Количество  $Al_2O_3$  в черном электрокорунде в связи с тем, что в бокситах содержатся много различных примесей, особенно  $SiO_2$  и  $Fe_2O_3$  – от 91 до 95%, а в белом электрокорунде составляет более 98%. По минералогическому составу электрокорунд состоит из  $\alpha$ -  $Al_2O_3$ . Как примесь в электрокорунде часто встречается в небольших количествах щелоч  $\beta$ - глинозема, содержание которого зависит от чистоты исходного материала, подвергающегося плавке.

Хорошо изучены и определены методы формирования структуры и свойства корундовой керамики. Для консолидирования корундовой керамики без введения активирующих добавок с практически отсутствующей пористостью (3,78 – 3,85 г/см<sup>2</sup>, относительная плотность составляет 0,94 – 0,96) и типичной кристаллизацией зерен корунда характерны средние значения механической прочности (таблица 2).

Таблица 2 – Механическая прочность спеченного корунда различной кристаллизации (средние значения) [1]

Корунд	Предел прочности, МПа		
	При сжатии	При изгибе	При растяжении
Крупной кристаллизации, 200-250 мкм	500-1000	150-200	80-120
Средней кристаллизации, 40-50 мкм	1000-1500	200-300	150-200
Мелкой кристаллизации, <10 мкм	3000-5000	350-600	250-300

Мелкозернистая структура корунда, имеет более высокие механические свойства. Крупнокристаллическая структура, вызванная введением некоторых

добавок, характерна понижением прочностных свойств корунда.

Прочность корунда при высоких температурах объясняется крепкой связью между ионами в его кристаллической решетке, при этом тепловое движение ионов ослабляет эту связь постепенно и только при очень больших температурах (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние температуры на прочностные свойства корунда [1]

Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа	Температура, °С	Предел прочности при сжатии, МПа
20	3000		
400	1500	1200	500
600	1400	1400	250
800	1300	1500	100
1000	900	1600	50

При длительном воздействии на корундовую керамику высокой температуры (более 1300 °С) и под постоянной нагрузкой происходит необратимая ползучесть, которая на прямую зависит от ее плотности и пористости, количества и вида добавок. Она так же зависит от температуры, напряжения и размеров кристаллов [1].

Термические свойства. Благодаря тому, что отсутствуют высокотемпературные полимерные превращения с повышением температуры, равномерно происходит термическое расширение. Температура начала деформации при нагрузке 0,2 МПа корундовой керамики без примесей составляет 1900 °С.

Теплопроводность с нулевой пористостью корунда при комнатной температуре составляет 28 Вт/(м·К). С возрастанием температуры значительно уменьшается теплопроводность, что характерно для всех кристаллических материалов. С повышением температуры до 1000°С теплопроводность снижается до 5,8 Вт/(м·К). Теплємкость корунда до температуры 100 °С составляет 0,8 Дж/г и повышается линейно при 1500 °С до 1,08 Дж/г.

Термическая стойкость корундовых материалов невысока. Корунд с мелкой кристаллизацией в 3 - 4 раза менее термостоек, чем корунд с крупной кристаллизацией.

Испаряемость керамики при спекании в вакуумной печи и в среде инертных газов незначительна. При длительном нагревании до температуры 1700 °С в вакууме потери составляют 0,4 – 0,5%. Низкая испаряемость делает возможность для длительной эксплуатации при высоких температурах. Однако при длительной эксплуатации происходит рекристаллизация и снижаются свойства. Данный процесс называется «старением» керамики: увеличивается размер кристаллов, изменяется пористость, понижается прочность, понижаются электрофизические свойства керамики.

## **1.2 Керамика на основе оксид циркония, их структуры и механические свойства.**

Использование керамики из-за повышенной хрупкости ограничено в конструкционных изделиях, и для преодоления этого недостатка было разработано много исследований [1].

Цирконий представляет собой элемент переходного металла, атомный номер 40, атомный вес 91,22, плотность 6,49 г/см<sup>3</sup>, температуру плавления 2,128 К (1855 °С или 3371 °F) и кипение 4 682 К (4409 °С или 7968 °F) и блестящей с исключительной коррозионной стойкостью. Чистый цирконий существует в кристаллической форме в виде белого и пластичного металла и в аморфной форме в виде голубого черного порошка. Цирконий занимает 18-е место среди элементов земной коры, однако этот элемент не встречается в природе в чистом состоянии, а только при конъюгации с силикатными оксидами (ZrO<sub>2</sub> и SiO<sub>2</sub>) или в виде свободного оксида (ZrO<sub>2</sub>). Диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>) представляет собой белый кристаллический оксид циркония, обнаруженный в минералах бадделеита (ZrO<sub>2</sub>) и циркона (ZrO<sub>2</sub>). ZrO<sub>2</sub> имеет полиморфизм.

Диоксид циркония существует в трех кристаллических формах—моноклинной, тетрагональной и кубической.

При атмосферном давлении нелегированный диоксид циркония можно найти в трех кристаллографических формах в зависимости от температуры. При комнатной температуре и при нагревании до 1170 °С он является моноклинным. При температуре между 1170 и 2370 °С она является тетрагональной и выше 2370 °С, а до температуры плавления она является кубической.

При охлаждении переход от тетрагональной (t) фазы к моноклинной (m) фазе характеризуется значительным увеличением объема (около 4,5%), достаточным для катастрофического разрушения, достаточного для катастрофического разрушения. Это преобразование начинается при 950 °С и обратимо [2].



Рисунок 1 – Изменение структуры  $\text{ZrO}_2$  при нагревание

Моноклинная модификация  $\text{ZrO}_2$ , стабильная при низких температурах, при нагревании до примерно 1200 °С, она становится тетрагональной, устойчивой формой только при высоких температурах, также увеличение объема и уменьшение плотности соответственно.

Модификационное преобразование  $\text{ZrO}_2$  связано с разрывом существующих связей в решетке. Оно протекает сравнительно медленно, и температура перехода точно не фиксируется. В присутствии примесей, которые имеют эффект буфера в перестройке решетки, температурный интервал увеличивается на 50-100 °С в направлении снижения температуры.

Моноклинный  $\text{ZrO}_2$  имеет следующие параметры при кристаллической решетке:  $a=0,527$  нм,  $b=0,527$  нм,  $c=0,531$  нм,  $\beta=80,9$ . Плотность  $\text{ZrO}_2$  в моноклинной решетке равно 5,56 г/см<sup>3</sup>, твердость по минералогической шкале равно 6,6. Температура плавления  $\text{ZrO}_2$  около 2700 °С зависит от содержания разных примесей. Температура кипения  $\text{ZrO}_2$  почти 4300 °С. Упругость паров, определяющая степень летучести вещества, для  $\text{ZrO}_2$  невелика: при 2000 °С

имеет 80 Па, при 3000 °С имеет 2,14 кПа. Удельная теплоемкость при нормальных условиях 6 кДж/(кг°С). Тетрагональный  $ZrO_2$  имеет кристаллическую решетку, близкую к типу флюорита.

Отношение длин осей элементарной ячейки  $a:c$  в тетрагональной модификации составляет 31,018 то есть, она близка к кубической, так тетрагональной модификацией иногда называют псевдокубической. Параметры тетрагональной решетки  $ZrO_2$  имеют параметры:  $a=0,5176$  нм,  $c=0,5263$  нм. Истинная плотность (рентгено-графическая) 6,12 г/см<sup>3</sup>. Область существования от 1000 - 2300 °С [3].

Кубический  $ZrO_2$  образуется при 2300 °С без заметных объемных изменений и представляет собой обратимую форму. Кубические формы в охлажденном  $ZrO_2$  не встречаются и не имеют практического значения в технологии. Полиморфизм  $ZrO_2$  можно четко наблюдать в экспериментальных дилатометрических кривых (расширения-сжатия), так что температурные области прямого и обратного переходов не совпадают с нагревом и охлаждением (рисунок.2).

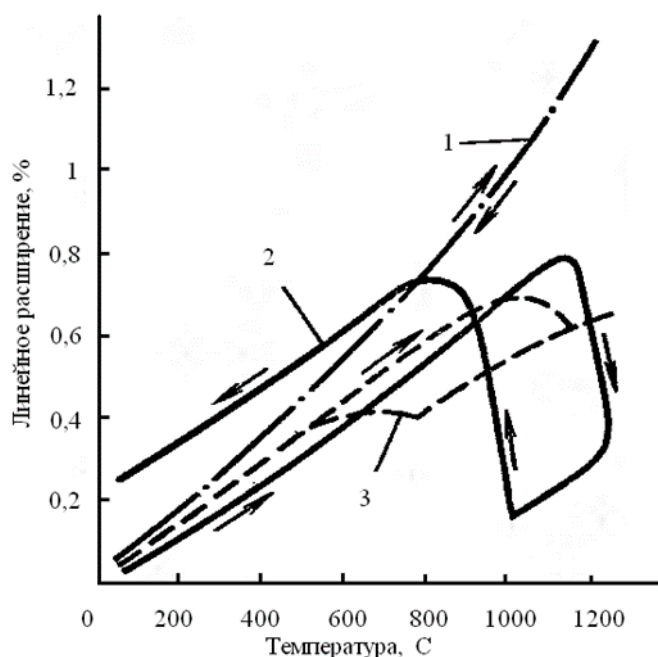


Рисунок 2 – Термическое расширение  $ZrO_2$ : 1 – стабилизированный  $ZrO_2$ , 2 – нестабилизированный  $ZrO_2$ , 3 – частично-стабилизированный  $ZrO_2$

## Стабилизация $ZrO_2$ .

У керамики из диоксида циркония имеется обратимый характер в процессе модификационного превращения, при обжиге которое сопровождается переменным сжатием и расширением, а также последующим охлаждением, длительный процесс является препятствием для производства изделий из диоксида и оксида  $ZrO_2$ . Чтобы устранить растрескивание обожженных изделий, являющееся следствием обратимого перехода одной модификации  $ZrO_2$  в другую, был найден способ, который позволил предотвратить обратный переход нестабильной высокотемпературной тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в моноклинную. Этот процесс получил название которое носит стабилизация диоксида циркония. Стабилизация диоксида циркония с кристаллохимической точки зрения состоит в том что в кристаллических решетках  $ZrO_2$  приобретают прочные устойчивые связи, которые не могут разрушиться при термообработке вплоть до температур плавления [3].

Стабилизация  $ZrO_2$  достигается перестройкой тетрагональной решетки в моноклинную при всех температурах некоторые оксиды - стабилизаторы  $ZrO_2$ . Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образуют серию оксидов.

В системе  $ZrO_2$  - CaO, одно бинарное соединение, цирконат кальция CaO -  $ZrO_2$ , образуется, который плавится при 2300 °C Это соединение имеет большое значение в технологии изготовления изделий из  $ZrO_2$ . В системе  $ZrO_2$  – MgO образуются твердые растворы (до 40% MgO) с кубической решеткой, которые не обладают полиморфными превращениями.

Стабилизированный оксид циркония, является твердым раствором стабилизирующего оксида  $ZrO_2$ . Тем не менее, следует помнить, что это не чистый оксид циркония. Для стабилизации  $ZrO_2$ , используют чистые оксиды CaO, MgO и  $Y_2O_3$ , но это допустимо, чтобы ввести соответствующий катион через соль ( $CaCO_3$ , и т.д.).

Зависимости степени стабилизации  $ZrO_2$  от вида стабилизатора, и его количества, температуры стабилизированного обжига, количества примесей, содержание диоксида циркония, и других причин конечно, на предотвращение возможной дестабилизации, т. е. распада твердого раствора [3].

Механизмы стабилизации  $ZrO_2$  при введении разных добавок различны. Твердые растворы в системе  $ZrO_2 - CaO$  образуются в две стадии. Во первых, при температуре около  $1000\text{ }^{\circ}C$  появляется кальций-цирконат. Затем, с дальнейшим повышением температуры, цирконат кальция реагирует с массой  $ZrO_2$ , в результате чего получается твердый раствор  $CaO$  в  $ZrO_2$ . В системе  $ZrO_2 - MgO$  образуются твердые растворы непостепенно. Образование твердых растворов  $MgO$  в  $ZrO_2$  начинается при температуре  $1000 - 1250\text{ }^{\circ}C$  и на практике заканчивается при температуре  $1500\text{ }^{\circ}C$ . Для того, чтобы завершить процесс стабилизации, независимо от того что тип стабилизирующей добавки, так называемый стабилизирующим обжиг происходит при температуре  $1700 - 1750\text{ }^{\circ}C$ .

Наиболее распространенной стабилизацией  $Y_2O_3$ , иногда в сочетании с  $CaO$ . Практически полная стабилизация достигается также при электрофорезе  $ZrO_2$  вместе со стабилизатором. Этот метод широко используется для получения стабилизированного  $ZrO_2$  в виде порошков разных размеров зерна, используемых для производства циркониевых огнеупоров гранулированной структуры [3].

Согласно Полингу, устойчивость структуры флюоритового типа  $CaF_2$ , которая соответствует  $c-ZrO_2$ . По мере снижения температуры происходит диффузионный переход  $c-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ . Тетрагональный  $ZrO_2$  также имеет структуру флюоритового типа. При дальнейшем уменьшении температуры, когда диффузия практически прекращается, и ионы кислорода становятся более ограниченными, мартенситное превращение происходит как  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$  [4].

Расширение положения кислорода, что способствует созданию стабильной структуры флюорита в широком диапазоне температур, может



быть достигнуто либо путем замены части ионов  $Zr^{4+}$  на ионы большего радиуса ( $Ce^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ), либо путем создания вакансий в анионной подрешетке путем замены  $Zr^{4+}$  на меньшие ионы  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ). Малые размеры ионного радиуса, например  $0,78\text{\AA}$  для  $Mg^{2+}$ , он менее благоприятен для стабильности таких твердых растворов. Для стабилизации  $ZrO_2$  оксидами магния и кальция ионы  $Mg^{2+}$  ( $Ca^{2+}$ ) занимают место  $Zr^{4+}$  в катионной подрешетке, в то же время в анионной подрешетке образуется кислородная вакансия, которая имеет положительный заряд  $2+$ . Такие комплексы при механической нагрузке материала могут приводить к неупругой релаксации путем диффузии энергосберегающих положений и дополнительной устойчивости структуры флюорита. Это показывает, что не все вакансии в анионной подрешетке связаны с примесными ионами таких комплексов, а также сами комплексы при повышенных температурах становятся не стабильными.

Таким образом, оптимальные условия для стабилизации  $ZrO_2$  соответствуют комбинации трехвалентного характера введенного катиона и достаточной близости его радиуса к радиусу  $Zr^{4+}(0,87\text{\AA})$ . Это положение оправдано примером стабилизации  $ZrO_2$  оксидом иттрия ( $Y^{3+}$ ,  $1,06\text{\AA}$ ) и оксидами РЗМ. В дополнение к достижению стабильности структуры флюорита добавки  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$  устойчивы к испарению и позволяют значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора  $ZrO_2$ , что дает возможность производить спеченную керамику, имеющую в своем составе более 90% t- $ZrO_2$ , которые являются наиболее перспективными из всех циркониевых керамик[4].

На рисунке 2 приведена равновесная диаграмма состояния системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . Можно отметить, что практический фазовый коэффициент, который соответствует приведенной выше диаграмме, не реализуется из-за очень низкой диффузии ионов  $Zr^{4+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $O^{2-}$ . Высокотемпературные фазы с некоторыми добавками  $Y_2O_3$  и режимы охлаждения могут существовать при низких температурах без распада. Линия  $T_0$  является геометрическим местом

температур, при которых свободных энергий  $m\text{-ZrO}_2$  и  $t\text{-ZrO}_2$  одинаковы. Приведенные интервалы температур условны и сильно зависят от того что скорости охлаждения твердых растворов и размеров зерна.

В дополнение к образованию твердых растворов на основе  $\text{ZrO}_2$  в производстве высокопрочной керамики используется еще один способ стабилизации высокотемпературной модификации  $t\text{-ZrO}_2$ . После спекания механической смеси  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (рис.3.) с объемным содержанием  $\text{ZrO}_2$  менее 30% образуются жесткие корундовые матрицы, удерживающие дисперсные включения  $t\text{-ZrO}_2$ . Это связано с высоким модулем упругости корунда, который меньше по сравнению с тепловым расширением  $\text{ZrO}_2$ , в результате чего частицы  $t\text{-ZrO}_2$  находятся в области сжимающих напряжений и остаются стабильными после охлаждения спеченного материала [4].

Устойчивость частиц  $t\text{-ZrO}_2$  также зависит от их размера: нелегированные зерна  $t\text{-ZrO}_2$  в матрице корунда преобразуются в  $m\text{-ZrO}_2$  при температуре  $20^\circ\text{C}$ , если их размер превышает 0,6 мкм. Большие зерна трансформируются при повышенных температурах по сравнению с небольшими.

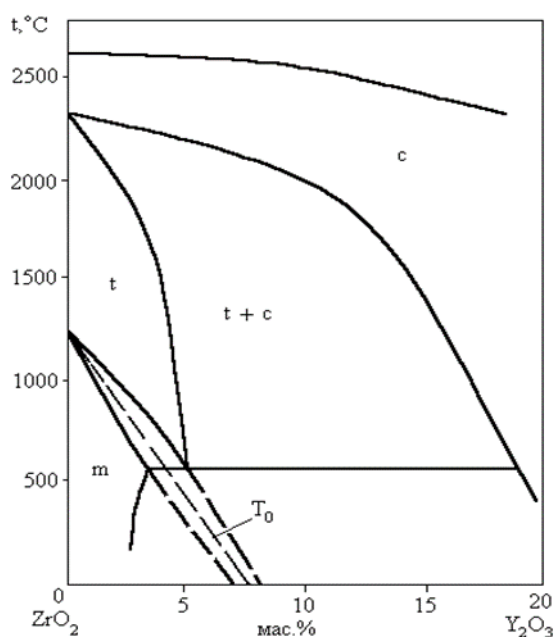


Рисунок 3 - Диаграмма состояния системы  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ :  $T_0$  – температура перехода  $m\text{-ZrO}_2 \leftrightarrow t\text{-ZrO}_2$

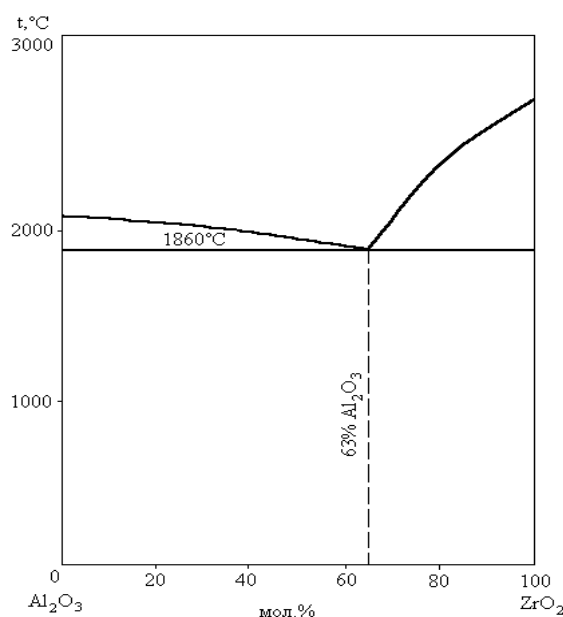


Рисунок 4 - Диаграмма состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{ZrO}_2$

В дополнение к корундовой матрице можно использовать другие материалы. Свойства спеченного  $\text{ZrO}_2$  связаны со степенью стабилизации на величину введенного стабилизатора. Именно по этой причине данные, представленные в литературе, сильно отличаются друг от друга, и учитывая их нужно всегда иметь в виду условия и степень стабилизации [4].

Спеченный  $\text{ZrO}_2$  имеет очень высокую прочность при нормальных температурах и самое главное, сохраняет высокую прочность до  $1300 - 1500^\circ\text{C}$ . Это свойство  $\text{ZrO}_2$  дает возможность использовать его в качестве конструкционного материала для работы при высоких температурах.

Прочность на изгиб при обычной температуре составляет  $190 - 240$  МПа. Модуль упругости при нормальной температуре  $180$  ГПа, а при  $1200 - 1400^\circ\text{C}$  уменьшается до примерно  $100$  ГПа. С увеличением пористости все механические характеристики восстановления почти линейны.

Теплота вещества  $\text{ZrO}_2$  равна  $1,08$  МДж/моль. Удельная теплоемкость повышается с температурой и показана в таблице 4:

Таблица 4 – Удельная теплоемкость вещества  $ZrO_2$ 

температура, К	273	873	1273	1473	1673
удельная теплоемкость, Дж/г	1	0,6	0,71	0,82	0,73

По сравнению с другими оксидными материалами, теплопроводность  $ZrO_2$  значительно ниже. Низкая теплопроводность является особенностью  $ZrO_2$ . С ростом температуры теплопроводность всех оксидных материалов уменьшается, а теплопроводность  $ZrO_2$  остается почти постоянной, незначительно возрастающей.

Низкая теплопроводность и относительно высокий коэффициент линейного расширения вызывают низкую термостойкость продуктов. Термическая стабильность продуктов циркония может быть значительно увеличена, если добавка (10 - 15%) добавляется к композиции моноклинного  $ZrO_2$ , который имеет более низкий коэффициент. В этом случае из-за присутствия  $ZrO_2$  различных модификаций, обладающих различными коэффициентами линейного расширения, микротрещины образуют более свободное смещение зерен с изменением температуры. Повышенная термостойкость имеют продукты изготовленные из электроплавленного циркония.

Температура начальной деформации под нагрузкой изделий  $ZrO_2$  очень высокая. Продуктов плотной спеченной структуры, изготовленной из чрезвычайно чистого  $ZrO_2$ , она составляет 2400–2450 °С, оксид промышленного оксида составляет около 2200 °С.

Цирконий, в отличие от других оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $BeO$  и др.) не является хорошим изолятором. Даже при умеренных температурах (1000-1200 °С) теряются изоляционные свойства  $ZrO_2$ .

Твердыми растворами  $ZrO_2$  со стабилизированными оксидами  $RO$  и  $R_2O_3$  обладают ионами (кислородоанионной) проводимости. благодаря образованию что кислородные вакансии при замещении ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $R^{2+}$

и  $R^{3+}$ . По мере того, как нарушения стехиометрии возрастают при повышенных температурах и в вакууме, электропроводность возрастает. Максимум электропроводности происходит в композиции, при которой достигается полная стабилизация. Проводимость уменьшается с увеличением содержания примесей и в случае дестабилизации [5].

Ионная проводимость твердых растворов  $ZrO_2$ , позволяет использовать его в качестве твердых электролитов для работы при высоких температурах. Одним из применений являются топливные элементы, в которых температура вырастает до 1000-1200 °С. Керамика  $ZrO_2$  служит в качестве коллектора тока таких высокотемпературных химических источников тока. Высокотемпературные нагреватели от  $ZrO_2$  разработаны и используются для нагрева в печах до 2200 °С. Почти полное отсутствие смачиваемости стали  $ZrO_2$  и низкая теплопроводность привели к ее успешному использованию для очистки стальных литейных ковшей и различных огнеупоров в процессе непрерывной разливки. В некоторых случаях диоксид циркония применяется для нанесения защитных покрытий на корунд или огнеупорный материал с высоким содержанием глинозема. Диоксид циркония широко используется для производства тиглей для плавки платины, осмия, родия, палладия, иттрия, цирконий металлический и т.д..

Некоторые изделия из  $ZrO_2$  нашли применение в атомных реакторах. Свойство  $ZrO_2$  для сохранения большой прочности при высоких температурах позволяет использовать его в качестве конструкционного материала.

Возможность получения высокой прочности циркониевой керамики связано с открытием так называемой трансформации упрочнения эффект за счет фазового перехода контролируемой  $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ . способные превращаться в  $m-ZrO_2$ . Трещины возникающие при загрузке распространяются в материале, пока есть частицы в их переднем  $t-ZrO_2$  [5].

С открытием усиливающего эффекта фазового  $t \rightarrow m$  перехода циркониевая керамика подвергается многочисленным исследованиям. Циркониевая керамика, из-за способности образовывать различные оксиды,

добавки и используемыми режимами отверждения и отжига, часто называют «керамическими сталями». Ниже приведены основные классы керамики циркония, их прочностные характеристики и сферы практического применения.

– CSZ (Cubic Stabilized Zirconia, рисунок 4а). Стабилизированный диоксид циркония: кубический твердый раствор на основе  $ZrO_2$ . Чтобы реализовать этот материал, добавок имеются  $MgO$ ,  $CaO$ . У стабилизированного диоксида циркония имеются плохие механические характеристики:  $\sigma_{изг}$  не более 250 МПа и  $K_{Ic}$  до 4 МПа $\times$ м<sup>0,5</sup> и применяются как огнеупорные материалы, или для технологий продукции твердых электролитов.

– ZTC (Zirconia Toughened Ceramic) упрочненный диоксид циркония: дисперсные частицы  $t-ZrO_2$  распределяются в керамической матрице и стабилизируются с помощью сжимающего напряжения. Наибольшее техническое значение имеет состав  $Al_2O_3 - ZrO_2$  (ZTA: Zirconia Toughened Alumina рисунок 4б), которые используются, в первую очередь, в качестве инструментальных материалов [5].

– (Partially Stabilized Zirconia, рисунок 4в) Частично стабилизированный диоксид циркония PSZ. Сформированный путем добавления в  $ZrO_2$  оксидов  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Y$  и т.д. При спекании гомогенностей кубической фазы образуются крупные зерна кубического циркония. После отжига тетрагональные частицы появляются в двухфазной области, когерентно связанной с инкубационной фазой. В системах  $ZrO_2 - MgO$  размер кубических частиц должны быть менее чем 0,25 мкм. В случае ограбления частиц когерентность нарушается и их упрочняющая способность резко падает. Объемное содержание  $t$ -фазы почти около 40%. PSZ благодаря высокой вязкости ( $K_{Ic}$  до 10 МПа $\times$ м<sup>0,5</sup>) и прочности ( $\sigma_{изг}$  до 1500 МПа) применяются очень широко в области машиностроения.

– (Tetragonal Zirconia Polycrystals, рисунок 4г). Тетрагональный диоксид циркония TZP: Этот материал существует в системах

$ZrO_2 - Y_2O_3$  ( $CeO$ ) и состоит только из стабилизированных

тетрагональных зерен. Спекание происходит в части гомогенности t-фазы, и потом следует закалка. Диссипация энергии при преобразовании фазы упрочнения в ТЗП особенно высока и приводит к оптимальной структуре, к чрезвычайно высоким механическим характеристикам:  $\sigma_{изг}$  до 2400 МПа при  $K_{Ic}$  15 МПа $\times$ м<sup>0,5</sup>. Вследствие этого ТЗР и высокой ионной проводимостью. В разных странах ТЗР уже проходило много испытаний в различных областях машиностроения и применяется для производства изделий конструкционных и инструментальных продуктов [5].

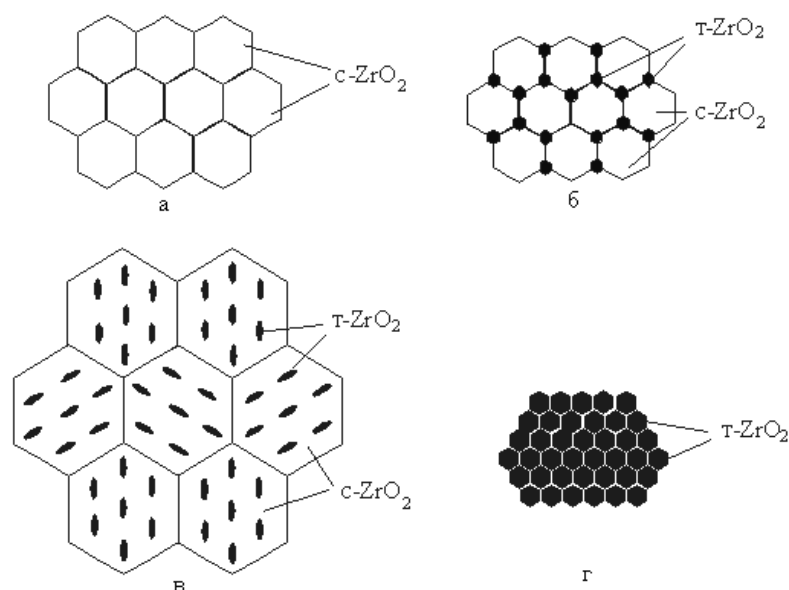


Рисунок 5 – Типичные структуры керамик: а – CSZ, б – ZTA, в – PSZ, г – ТЗР

По традиции керамика на основе  $ZrO_2$  широко применяется в металлургической промышленности для изготовления деталей либо плавки металлов. На сегодняшний день циркониевая керамика является одним из наиболее перспективных керамических материалов для конструкционных и инструментальных целей и используется в технологии получения деталей газовых турбин и дизельных двигателей, фрикционных узлов, уплотнительных колец насосов, элементов клапанов, распылительной камеры сопла, проволока съемник, режущий инструмент.

К расплавам шлака и жидких металлических сплавов нашла применение в различных отраслях техники. Этот огнеупорный материал используется в плавильных агрегатах.

Согласно этим данным единственное соединение, образующееся в системе, циркон  $\text{ZrSiO}_4$  – разлагается на составляющие его оксиды при  $1676^\circ\text{C}$ . Эвтектика вблизи кремнезема содержит 97 мол.%  $\text{SiO}_2$  и имеет температуру плавления  $1687^\circ\text{C}$ .

Торопов и Галахов [5] установили в системе  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  при  $2250^\circ\text{C}$  область существования двух расплавов при содержании 58 – 77 мол.%  $\text{SiO}_2$ , исчезающую при  $2430^\circ\text{C}$ .

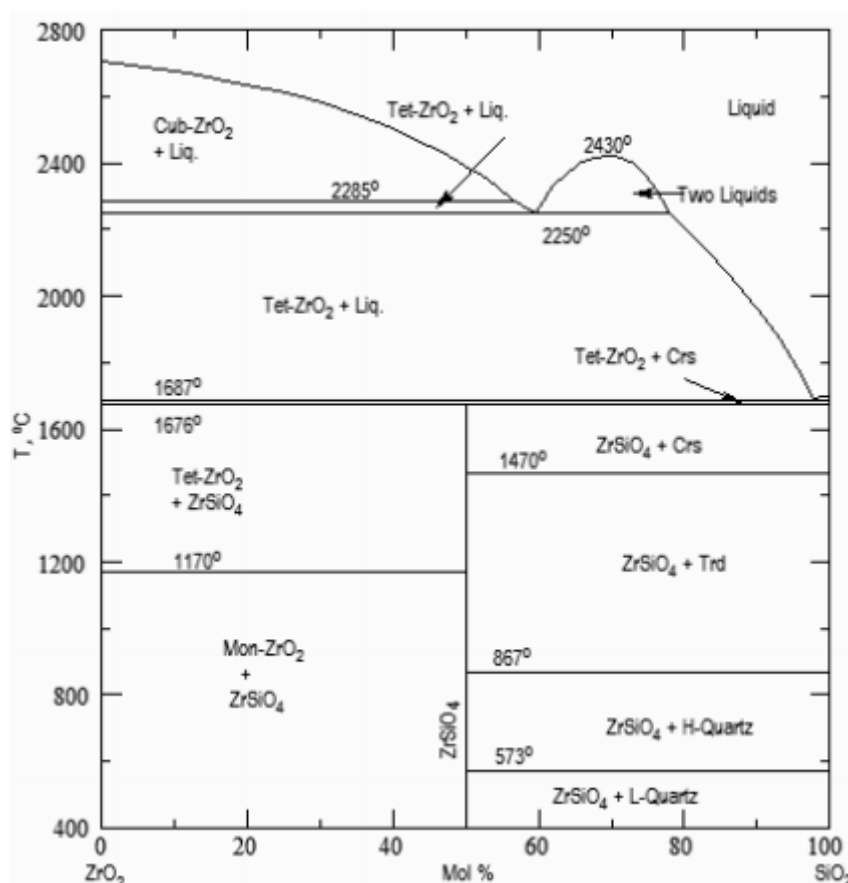


Рисунок 6 – Диаграмма состояния системы  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$

В системе отсутствуют твердые растворы  $\text{SiO}_2$  в  $\text{ZrO}_2$ , что согласуется с данными авторов [6], которые сообщают, что количество твердого раствора в фазах  $\text{ZrO}_2$  не превышает 0,1 мол.%. Минерал циркон широко распространен в природе, на его долю приходится >95% мировой добычи циркониевых руд.



что обуславливает координацию между [6] и [8]. Этим повидимому, объясняется относительно невысокая температура диссоциации циркона.

Таблица 5 – Инвариантные точки системы  $ZrO_2-SiO_2$

№	Сосуществующие фазы	Процесс	Состав, мас. % $ZrO_2 \cdot SiO_2$		Температура, °C
1	$ZrO_2 \cdot SiO_2 + ZrO_2$ (тв. раствор) + $SiO_2$	разложение	67,2	32,8	1540
2	$ZrO_2$ + две жидкости	ликвация	59,0	41,0	2250
3	$ZrO_2$ + две жидкости	ликвация	38,0	62,0	2250
4	$ZrO_2$ (тв. раствор) + $SiO_2$ + жидкость	эвтектика	5,0	95,0	1675

Единственным кристаллическим соединением является ортосиликат циркония  $ZrO_2 - SiO_2$ . Одна из особенностей его диссоциация на составляющие оксиды при нагревании до высоких температур. Форма изменения  $ZrSiO_4 = ZrO_2 + SiO_2$ .

Эта диссоциация является нетолько обратимой и так происходит при температуре около 1800 °C (не последовательных данных о температуре диссоциации  $ZrO_2 SiO_2$ ), при котором  $ZrO_2$  высвобождается в виде скрыто кристаллического и  $SiO_2$  находится в аморфной форме. В связи с тем, что циркон находится в определенном температурном диапазоне, зависит от степени чистоты  $ZrSiO_4$ , разлагается на составные оксиды, что он не имеет определенную температуру плавления. добавки, такие как CaO, FeO, резко понижают температуру диссоциации циркона. Однако, несмотря на то что диссоциация, циркониевых продуктов имеет огнестойкость около 2000 °C.

Циркон имеет очень благоприятные теплофизические свойства, Термическая стабильность циркона высока и превосходит термостойкость корунда циркония и муллита. Циркон обладает хорошими электроизоляционными свойствами. Механическая прочность изделий из циркона достаточно высока. До сих пор циркон не был широко использован в технике, главным образом из-за ограниченного производства и высокой

стоимости. Однако он широко используется в качестве добавок в массах, например, в специальных видах фарфора, радиоволн [7].

### 1.2.1 Материалы $ZrN$ и $Zr(ON)_x$ и их свойства

$ZrN$  выращенный физическим осаждением из паровой фазы (PVD), представляет собой светло-золотистый цвет, подобный элементарному золоту.  $ZrN$  имеет удельное электросопротивление комнатной температуры, температурный коэффициент удельного сопротивления  $5,6 \cdot 10^{-8}$  Ом·см/К, температуру сверхпроводящего перехода 10,4 К и параметр релаксированной решетки 0,4575 нм. Твердость монокристалла  $ZrN$  составляет  $22,7 \pm 1,7$  ГПа, а модуль упругости 450 ГПа.

Нитрид циркония является твердым керамическим материалом, подобным нитрид титана и представляет собой огнеупорный материал цементно-подобный. Таким образом, он используется в огнеупорах, керметах и лабораторных тиглях. При применении с использованием процесса нанесения покрытия методом физического осаждения из паровой фазы он обычно используется для покрытия медицинских изделий [5] промышленных деталей (особенно буровых долот), автомобильных и аэрокосмических компонентов и других деталей, подверженных высоким износостойким и агрессивным средам.

На диаграмме  $ZrN$  (рисунок.8) показаны газовая фаза, жидкая фаза раствор азота в ВСС-Zr ( $\beta$ -Zr) и раствор азота в НСР-Zr ( $\alpha$ -Zr), а также нестехиометрический FCC  $\sigma$ - $ZrN_x$ , где  $x < 1$  при N% меньше, чем 50. Сообщение о фазе  $ZrN_4$  в области однофазной  $\sigma$ - $ZrN_{1-x}$ ; Система азота циркония состоит из одной нитридной фазы  $\sigma$ - $ZrN_{1-x}$ , аналогичной карбиду, где отношение N/Zr  $< 1$ . Gribaudo et al. [8] также указывают, что существует фаза  $\sigma$ - $ZrN_x$ , где  $x = 0,5-1$  ниже 50% N, аналогичная Zr-C система; однако выше 50% N твердая фаза  $ZrN$  и газовая фаза  $N_2$  существуют без высших нитридов.

Фаза  $ZrN_x$  на границе богатого Zr была исследована с использованием нескольких методов, таких как металлография, рентгеновская дифракция

(XRD), твердость и электросопротивление. Eron'yan [9] использовал давление паров и XRD для определения конгруэнтного плавления фазы  $ZrN_x$  при близкой к 3673 К при парциальном давлении  $N_2 \approx 6$  МПа.

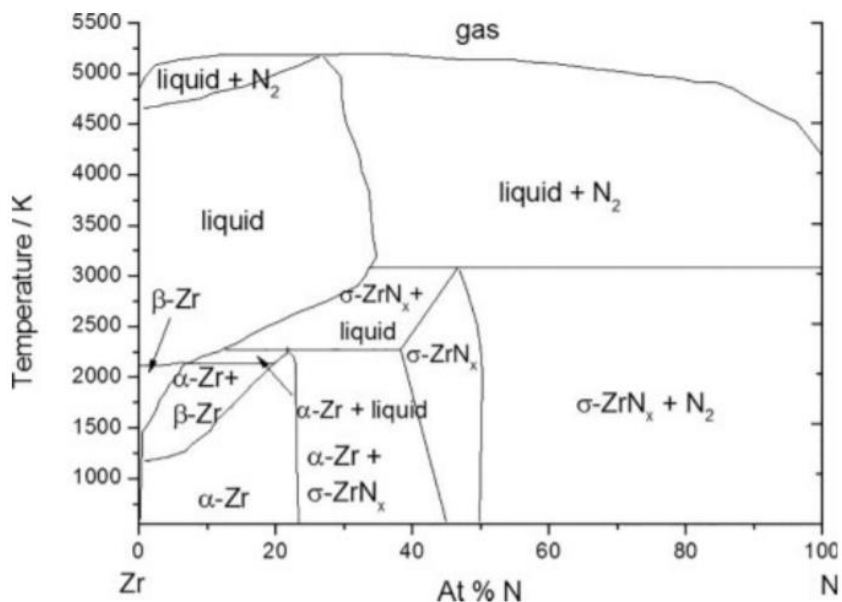


Рисунок 8 – фазовая диаграмма системы Zr – N

Тройные фазы циркония, кислорода и азота представляют интерес для многих применений из-за их необычных тепловых, электрических и механических свойств [10-12]. Однако относительно высокотемпературных фаз известно немного. В частности, не сообщалось о плавлениях в тройных системах Zr-O-N. Для двоичных систем Zr-O и Zr-N отношения плавления известны относительно хорошо.

На рисунке 9 показаны высокотемпературные части соответствующих двоичных фазовых диаграмм. Твердые фазы, богатые цирконием в обеих системах, представляют собой  $\alpha$  и  $\beta$  фазы Zr. Высокотемпературные части фазовых диаграмм качественно подобны, и обе показывают существование расширенных жидких растворов. Высокотемпературная модификация  $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub> плавно гомогенна при 2710 °C. В системе Zr-N, твердый ZrN разлагается несогласованно с образованием обогащенного Zr расплава и газовой фазы при 3410 °C.

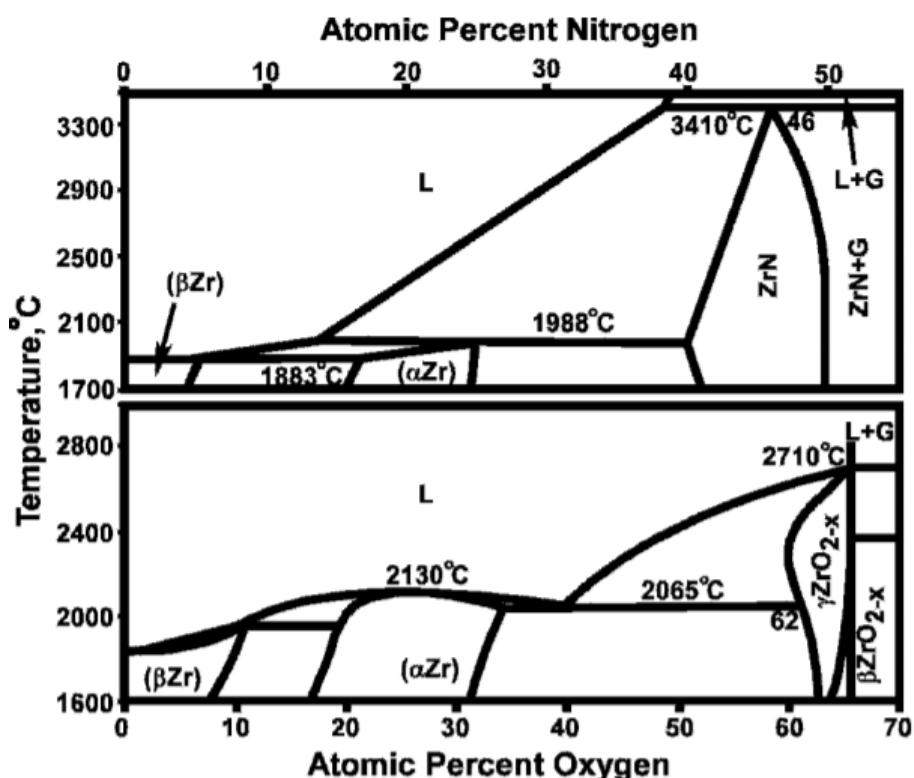


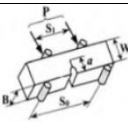

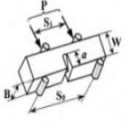

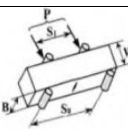
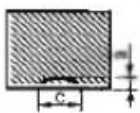
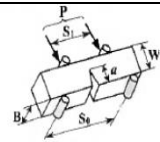

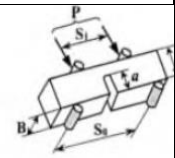

Рисунок 9 – Высокотемпературные части бинарных диаграмм фазы Zr-O и Zr-N

Псевдобинарная система  $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}_{4/3}$  интенсивно изучалась из-за возможности стабилизации циркония путем замещения азота. Тем не менее, тройная система Zr-O-N не исследована всесторонне. Ряд исследований фаз в системе Zr-O-N был обусловлен интересом к механизму горения частиц Zr в воздухе. В этих экспериментах частицы Zr частично сжигались на воздухе и гасили либо в атмосфере инертного газа или падением на алюминиевую фольгу. История горящих частиц циркония была определена методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для многих одинаково произведенных и воспламенившихся частиц закаленных после различных периодов горения. Результаты показали, что скорость растворения азота была первоначально выше, чем кислорода. Однако темпы растворения азота достигало максимума и уменьшалось, в то время как скорость растворения кислорода оставалась относительно высокой в течение всего процесса сгорания частиц наблюдаемое уменьшение концентрации растворенного азота указали предел растворимости для азота в расплавленном состоянии

Zr-O-N [13]. Фазовые композиции в закаленном Zr образцы, которые были частично созданы на воздухе. В дополнение к оксинитриду  $ZrO_2$ - $ZrN_{4/3}$  фазы, богатые Zr включениями наблюдались составы рассеянные между  $ZrN$  и  $ZrO_{0,25}$ .

Трещиностойкость керамики долгое время оценивали различными методами, предназначенными для испытания металлов. И лишь в 90-х годах прошлого века начали стандартизировать методы ее испытания на трещиностойкость, а также проводить международные исследования с целью сравнительной оценки этих методов.

Таблица 6 - Традиционные методы испытания керамики на трещиностойкость (объединены этапы 2 и 3 разрушения образца)

Образец	Концентратор напряжения (этап 1 наружения)	Характеристика
	SEPB (Single Edge Precracked Beam) 	Аналогичный используемому при испытаниях металлов. Точность зависит от стурктуры
	CNB (Chervon Notched Beam) 	При испытаниях регистрируют зависимости усилие – прогиб, изготовить точный шевронный надрез в образце технически сложно
	SCF (Surface Crack in Flexure) 	Применим для испытания плотных мелкозернистых материалов
	SEVNB (Single Edge V- Notched Beam) 	Оптический метод, пригодный для испытания различной керамики, характеризуется разбросом
	SENB (Single Edge Notched Beam) 	Приближенный метод. Значения трещиностойклсти могут быть значительно выше, определяемых по стандартным методам

Для таких испытаний рекомендуется применять разрушаемые при изгибе образцы в виде прямоугольных балок, на которые наносятся

концентраторы напряжения различной формы (табл. 7). Интересно, что эти методы не особенно отличаются от метода, основанного на идеях работы, задачей которой была разработка стандарта, предназначенного для испытания металлических материалов. И даже специалисту бывает нелегко выбрать “оптимальный” метод, так как далеко не все они пригодны для оценки различной керамики и не всегда применимы в условиях обычной лаборатории.

Возможно поэтому (если судить по публикациям) технологи часто применяют более простые методы испытаний: метод БЕКВ (табл. 7), упрощенный (трещина заменена пропилом) вариант метода БЕРВ, основанный на анализе трещин, образовавшихся при внедрении индентора в полированную поверхность образца. Следует заметить, что, в отличие от случая металлических материалов, результаты исследования трещиностойкости керамики пока еще редко применяются при конструкторских расчетах сопротивления изделий распространению в них опасных трещин, а лишь используются с целью сравнительной численной оценки ее сопротивления разрушению. Иначе говоря, последнее в какой-то степени напоминает эпоху палеолита, когда для изготовления инструментов и оружия приходилось работать с такими хрупкими материалами, как камни.

## 1.3 Современные технологии оксидных керамик

### 1.3.1 Получение исходных порошков

Существуют следующие методы для получения порошков: Физико-химические методы получения порошков понимают такие технологические процессы, в которых, полученный порошок может отличаться по химическому составу от исходных продуктов.

Дробление в мельницах. Самым простым аппаратом для шлифования является сферическая вращающаяся мельница которая представляет собой стальной цилиндрический барабан, внутри которого находятся шлифовальные тела, часто только из стальных или карбидных шариков. Важную роль играет скорость вращения мельницы, количество шлифовальных тел, их форма, масса материала, загруженное шлифование, продолжительность шлифовальной среды [6].

Дробление в шаровых вибрационных мельницах. Шаровые вибрационные мельницы (рисунок. 10) обеспечивают быстрое и точное шлифование различных материалов, например карбидов титана, вольфрама, кремния, хрома, ванадия, бора и т. д.

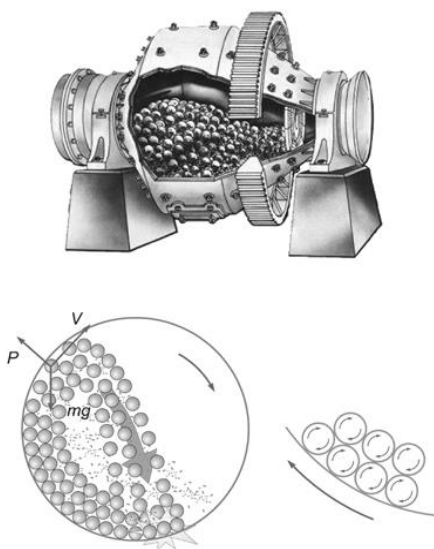


Рисунок 10 – Приборы шаровой мельницы схема перемещения шариков в барабан

Измельчение бронзы и алюминия можно получить путем вибрационного шлифования, а шлифование алюминия должно выполняться в жидкой среде, чтобы избежать взрыва.

Основные показатели режима помола, такие как мельницы коэффициента заполнения измельчающей среды и измельчающий материал, массовое соотношение между ними, типа помола (сухой или влажный), обычно устанавливаются эмпирически с учетом свойств материал, подлежащий дроблению и требуемая тонкость помола. Материал для мелющих тел чаще всего стали или твердые сплавы [6].

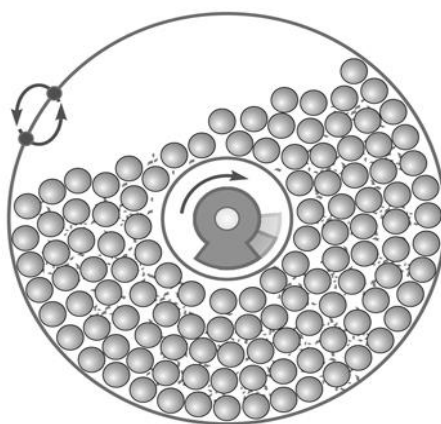


Рисунок 11 – Схема работы вибрационной мельницы

Измельчение в вихревых мельницах. Основные абразивные силы возникают, когда частицы материала сталкиваются в вихревой мельнице (рисунок 12). Полученные частицы могут иметь разные формы: осколочную, шелушащуюся, сферическую, пластинчатую (с углублением на поверхности). В результате вихревого помола, очень тонкие и пирофорные порошки могут быть получены например, порошки железа.



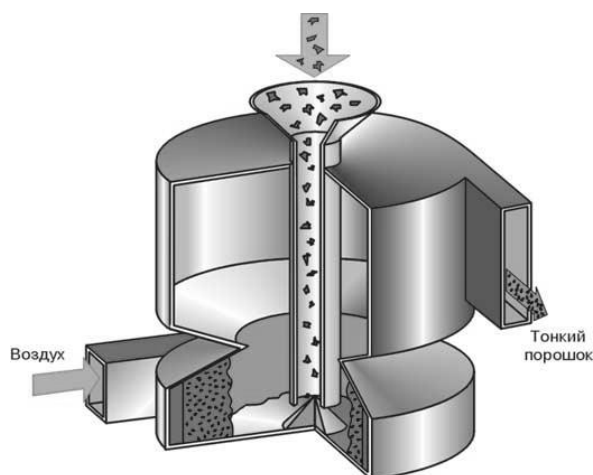


Рисунок 12 – Схема работы вихревой мельницы

Дробление в планетарных центробежных и гироскопических мельницах. Планетарные центробежные мельницы (рис.13) позволяют выполнять мелкое измельчение трудноизвлекаемых материалов во много раз быстрее, часто на обычных шаровых, шаровых и вибрационных мельницах. Каждый из 2х вертикально расположенных барабанов с шлифовальным материалом вращается вокруг своей собственной продольной оси, так и вокруг оси общей для диска, на котором он закреплен. Направления вращения противоположны [6].

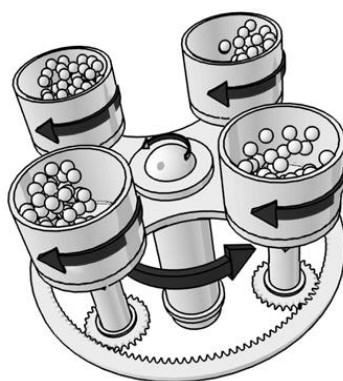


Рисунок 13 – Схема работы планетарной мельницы

Измельчение с помощью ультразвука. Механизм ультразвукового измельчения состоит в расклинивающем действии кавитационных воздействий. В течение первых 5 минут ультразвукового воздействия, все

голые швы между зернами сглаживаются, что приводит к максимальному разрушению материала.

Определенный вклад в измельчении твердых частиц производит их столкновении друг с другом и трения по отношению к жидкости, так как под действием ударной волны, они приобретают очень значительное ускорение, начинает двигаться в жидкости со сверхзвуковой скоростью.

Диспергирование осуществляется в спирте, воде, ацетоне и других жидкостях. Полученные порошки являются достаточно химически чистыми, но частицы содержат больше микроискажений, по сравнению с измельчением в шаровой мельнице [6].

#### **1.4 Способы формования оксидных порошков**

Прессование - формование порошкообразных металлов одна из трудоемких операций порошковой металлургии, которая приводит к применению приложенной силы из бесформенного свободно текучего порошка для получения относительно сильного прессования, близкого по форме и размеру к форме и размеру готового продукта, принимая во внимание изменения размеров в процессе спекания. Прессование порошковых материалов основано на приготовлении смеси порошков данного химического и гранулометрического состава, дозирования и обратной засыпки смеси в пресс-форму, особенно прессования, в выпрессовки заготовок и контроля качества. Условиях прессование (давление, схема, холодный, горячий и т.д.) определяет физико-химические и механические свойства готовых изделий, их эксплуатационные цели.

Зависимость давления прессования от плотности уплотнений. Увеличение плотности прессовок за счет увеличения давления является неравномерным. На первом этапе прессования как показано на рисунке 14, наибольшее увеличение давления уже вызывается значительными увеличениями плотности прессовок, и с последующим прессованием, наоборот, также очень высокое давление приводит лишь к незначительному

увеличению плотности [7].

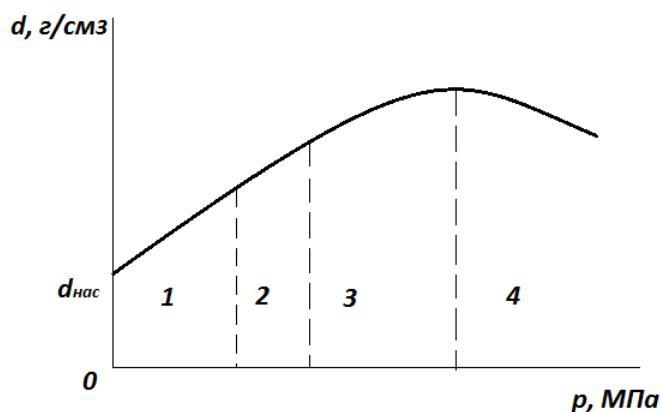


Рисунок 14 – Диаграмма зависимости плотности прессовок от давления  
прессования: 1 - 4 - стадии прессования

Эта зависимость объясняется рядом последовательных стадий уплотнения, каждый из которых может быть визуально представлен с использованием моделей Зеелига (рисунок 15).

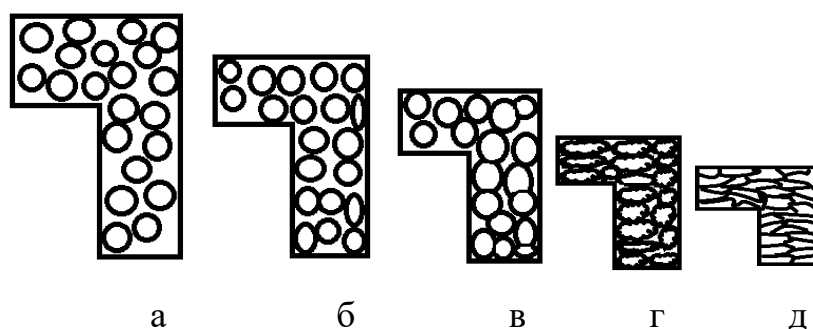


Рисунок 15 – Этапы прессования в закрытых пресс формах: а - засыпка порошка; б, в - разрушение; г - начало деформации частиц; д - конец прессования

#### 1.4.1 Холодное прессование в закрытых пресс-формах

Холодное статическое прессование применяется для изготовления конструкционных и инструментальных деталей. Легко автоматизировать и обеспечить закупку заготовок в форме и размере соответствующих готовых изделий. В большинстве случаев продукты, прессованные в закрытые формы, не подвергаются дальнейшей механической обработке, а после спекания они

вводятся в действие или подвергаются дополнительной обработке, чтобы улучшить состояние поверхности, увеличить точность по размеру и придать специальные свойства [7].

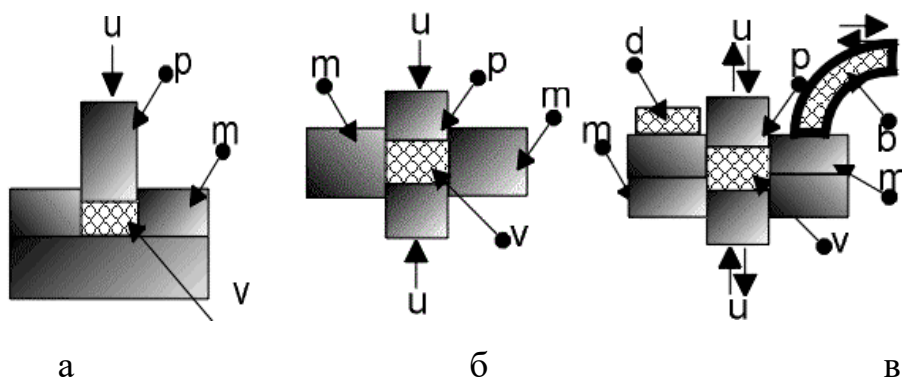


Рисунок 16 – Различные варианты прессования: а – прессование с одним пуансоном; б – прессование с двумя пуансонами; в – прессование с автоматическим заполнением пресс-формы и выталкиванием готовой прессовки (u – направление усилия, m – матрица пресс формы, p – пуансон, v –прессуемое вещество (порошок), b - бункер-питатель, d – спрессованная деталь) [7]

#### 1.4.2 Горячее прессование

Горячим прессованием представляет собой комбинированный процесс прессования и спекания. В зависимости характеристик порошков и ряда других факторов процесс прессования проводят при температуре 0,5-0,8 от точки плавления формованных материалов и при удельном давлении от одного до десятка мегапаскалей.

Горячее прессование позволяет реализовать увеличение текучести материалов, наблюдаемых с повышением температуры, и в ряде случаев получить практически беспорые продукты. Благодаря более низким температурам и меньшей длительности процесса, по сравнению с обычным спеканием, кристаллы роста ограничены, и мелкозернистая структура материала достигается. Выбор режимов позволяет, стимулировать увеличение роста кристаллов, необходимого для производства керамики [8]. Процесс горячего прессования является менее чувствительным к

определенным физическим свойствам и технологическим характеристикам сырья (в частности, диффузионная подвижности и распределении зерна. В то же время в ходе этого процесса начальная активность порошков играет важную роль (по сравнению с обычным спеканием). При горячем прессовании большой вклад в спекание, связанный с активным состоянием исходных компонентов, в связи с самой короткой продолжительностью процесса. Это позволяет (в отличие от обычного спекания) в большей степени переходного равновесия структуры порошков в область температурного завершения процесса.

Поскольку во время горячего прессования временная технологическая связь обычно не требуется

В отличие от холодного прессования, давление значительно увеличивается, что необходимо для прохождения процесса спекания, который, в свою очередь, при внешнем давлении, значительно уменьшается (по сравнению с обычным спеканием). Давление прессования в этом процессе, может быть уменьшено на порядок или больше по сравнению с обычным прессованием. В то же время, с горячим прессованием, температура процесса, как правило, 100 - 400 °C ниже чем при обычном спекании, что в некоторых случаях может исключить нежелательные процессы, связанные с высокой температурой. Последние в случае получения керамики, например тип ЦТС, позволяют исключить испарение отмечающееся при бычном спекании [9].

Технология получения продуктов путем горячего прессованием состоит из следующих основных операций: подготовка порошков, подготовка пресс-форм.

Макеты установок для процесса горячего прессования чрезвычайно разнообразны. На рисунке 17 показаны схемы установок и форм для горячего прессования в соответствии с данными [9].

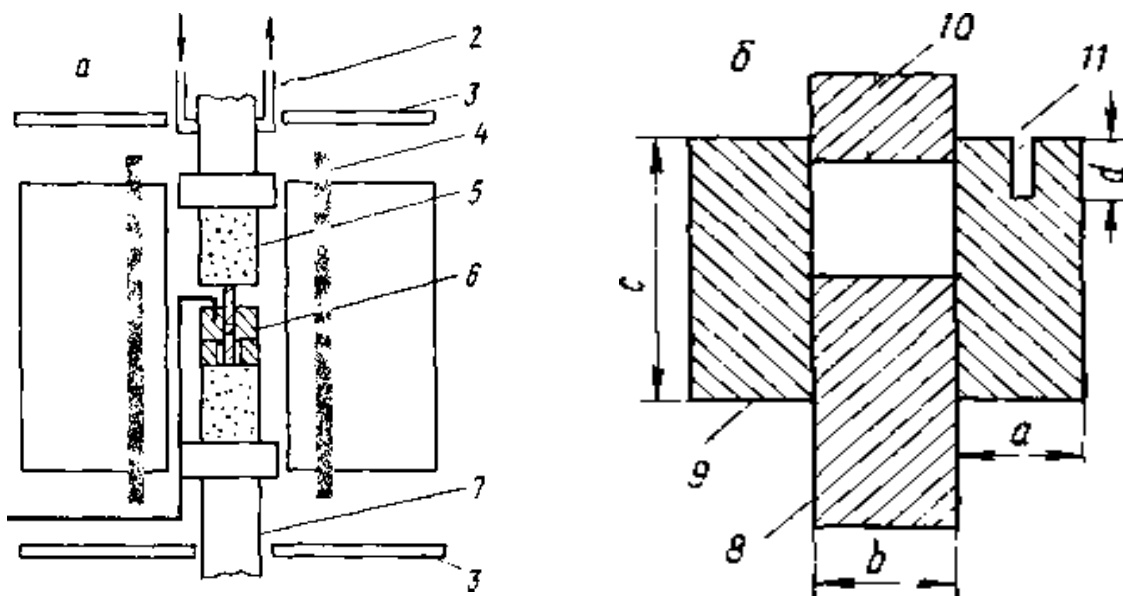


Рисунок 17 — Схема установки (а) и прессформы (б) для горячего прессования: 1 — термопара; 2 — система водного охлаждения; 3 — металлическая теплоотражающая плита; 4 — нагревательный силистовый стержень; 5 — корундовый стержень для передачи давления; 6 — прессформа; 7 — подвижный пуансон; 8 — нижний пуансон; 9 — корпус формы; 10 — верхний пуансон; 11 — щель для термопары

Установка состоит из печи и механизма прессования под высоким давлением. Печь имеет кольцевую форму и нагревается силикатным стержнем. Формовочный механизм снабжен регулирующим устройством, которое позволяет поддерживать постоянное давление [9].

Основная трудность метода горячего прессования заключается в выборе материала для технологического оборудования (матриц, пуансонов). Материалы в связи с тяжелыми условиями работы должны обладать высокой механической и химической стойкостью, теплостойкостью, теплопроводностью и износостойкостью в температурном диапазоне горячего прессования. Наиболее сложный вопрос заключается в обеспечении механической прочности форм при температурах процесса. В большинстве случаев используются графитовые формы. В зависимости от

типа и размера продуктов при горячем прессовании в графитовых формах температуры от 2000 - 2500 °С при  $P_{уд} = 50 \div 100$  МПа. Однако части графита в воздушной среде постепенно сжигаются и, кроме того, могут оказывать восстанавливающее воздействие [9].

### **1.4.3 Гидростатическое прессование**

Процесс прессования осуществляется в резиновых оболочках, которые подвергаются всестороннему сжатию давления передачи рабочей среды. В этом случае исключается как потеря фрикционного давления на металлическую форму, так и различия в установленных коэффициентах сжатия в отдельных частях формованного тела. Особенно эффективен этот способ при получении изделий, которых намного превышает [9].

В ряде случаев, изостатическое прессование также используется для производства изделий из относительно простой и благоприятной конфигурации, если это необходимо, чтобы обеспечить устранение внутренних напряжений и увеличение их однородности, предотвращают даже небольшую деформацию, вызванную непостоянно усадкой в разных направлениях и на разных участках [9].

У гидростатического прессования принципиальная схема которая приведена на рисунке 18. Этот метод даёт возможность изготавливать из порошковых, пластичных, малопластичных и непластичных материалов высокопрочных изделий, формы и размеры которых не позволяют изготовить их другим способом [10].

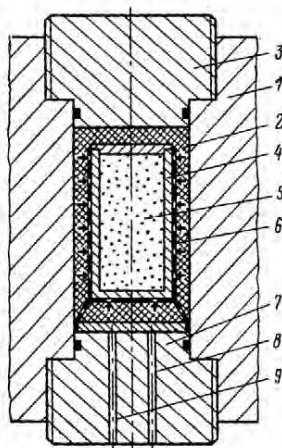


Рисунок 18 - Основная схема изостатического прессования: 1 - сосуд высокого давления; 2 - жидкость под высоким давлением; 3 - верхний затвор; 4 - эластичная форма; 5 - прессуемый порошок; 6 - перфорированная корзина; 7 - нижние ворота; 8 - высокое давление; 9 - сток воды

### 1.5 Спекание оксидных керамик

Спекание порошковых материалов проводится при  $0,7 \dots 0,9$  абсолютной температуры плавления металла порошка в однокомпонентной системе или ниже температуры плавления основных металлов в многокомпонентных системах порошков. Спекание состоит из нагревания изделий до заданной температуры, изотермической выдержки при этих температурах и охлаждения до комнатных температур.

В металловедении под термином «спекание» понимают одну из важнейших технологических операций порошковой металлургии, при которой в результате диффузионной, рекристаллизации и других процессов при термической обработке из свободно насыпанного или уплотнённого конгломерата частиц порошка создаётся единое тело, обладающее определённой структурой и свойствами [11]. С термодинамической точки зрения спекание можно рассматривать как процесс восстановления температуры спекания на структуру и свойства порошковых изделий тесно связано с физико-химическими и технологическими характеристиками



порошка, величиной, давлением прессования, временем спекания, а также величиной нагрузки, прилагаемой к изделию в процессе спекания.

Связь между давлением прессования и спеканием. Многие явления, протекающие при спекании, определяются усилием давления при прессовании. Чем выше давление при прессовании, тем больше остаточные напряжения в частицах. тем выше дефектность структуры частиц, тем значительнее изменяются закономерности спекания. Значительно зависит от давления прессования усадка и плотность спечённых изделий.

Увеличение площади контактов между частицами и сближение центров частиц эквивалентно исчезновению части объема, занятого порами. Важнейший вопрос теории и практики спекания порошковых тел – определение кинетики спекания. Авторами [12] разработана методика определения кинетики спекания НП.

Термодинамическим условием жидкофазного спекания, так же как и твердофазного, является стремление системы к минимальной поверхностной энергии. Основная усадка в процессе жидкофазного спекания при удовлетворительном смачивании твердых частиц жидкостью обусловлена во-первых, стягиванием и перегруппировкой частиц под действием капиллярных сил жидкой фазы и во-вторых, переносом материала твердых частиц через жидкую фазу. Наибольшая часть уплотнения достигается в процессе стягивания и перегруппировки твердых частиц. При жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами эффективное уплотнение достигается при меньших количествах жидкой фазы вследствие дополнительной, но более медленной усадки за счет перекристаллизации через жидкую фазу и диспергирование крупных частиц при проникновении расплава по границе зерен, подстройке формы и коалесценции за счет растворения и осаждения.

Значительное влияние на окончательное уплотнение при жидкофазном спекании систем с взаимодействующими компонентами оказывает процесс

аккомодации формы сближающихся твердых частиц. Это особенно важно при малых количествах жидкой фазы [13].

В работах [14-16] было показано что, быстрая усадка компактов НП на начальной стадии спекания и логарифмическая зависимость температуры начала спекания зависит от величины, обратной размеру спекаемых НЧ не могут быть объяснены с диффузионным механизмом спеканий. Там же была выдвинута гипотеза о том, что начальная стадия спекания НП определяется флуктуационным плавлением НЧ термодинамические параметры которых подвержены флуктуациям. Во время нахождения частицы в жидком состоянии, флуктуационно расплавившаяся частица заполняет собой пустоты между соседними частицами и объединяется с ними. Одним из ключевых вопросов в развитии флуктуационной теории спекания нанопорошков на начальной стадии является определение механизма объединения (слияния) флуктуационно расплавленной частицы с соседями.

В работе [17] было показано, что волнистая модель спекания НП хорошо описывает начальную стадию спекания при низкой температуре (близко к температуре начала спекания). В предположении, что частица объединяется с одной соседней частицей максимального объема, результаты расчетов лучше всего согласуются с экспериментом.

### **1.5.1 Методы активированного спекания**

Цель разработки методов активированного спекания представляет собой создания оптимальных условий для процесса спекания. В то же время они имеют тенденцию к увеличению степени уплотнения а также снижения температуры спекания. В технологии механической активации наиболее широко используется. Наряду с этим что существуют способы горячего прессования, всплеска давления и кратковременного спекания (термическая активация процессов спекания из-за увеличения скорости и температуры нагрева).

Активированное спекание порошков. Спекание активных порошков - порошки с неупорядоченной кристаллической структурой, высокой

дисперсностью, неоднородностью, неустойчивостью фазы, то есть порошки с структурной и термодинамической неустойчивостью атомов.

В процессе спекания, более активный порошок считается тот, чье равновесий становится более плотным на более высокой скорости, а активность однозначно связана с наличием дефектов в кристаллической структуре порошка. Дефекты, определяющие активность, должны быть постоянными при температурах, определении активности; это означает, что в разных температурных диапазонах активность определяется различными типами дефектов [19].

Каждой скорости нагревания, соответствует определенная, температура  $T_{\max}$ , при которой, наблюдается максимальная скорость уплотнения. Активированное спекание – это не просто интенсивная усадка активного порошка, а прежде всего процесса, при котором дефекты структуры порошков реализуется в уплотнении образца (изделия) либо в увеличении межчастичных контактов.

Активирование спекаемого вещества может происходить с различными физико – механическими, механическими, физическими и химическими методами.

Механические методы: измельчение порошков в различных аппаратах или их деформация под нагрузкой, например, под воздействием ударных волн. В первом случае активирование обусловлено главным образом увеличением поверхности, а во втором образованием дефектов структуры.

Также процесс активирования, вызывает генерирование точечных дефектов и неустойчивые состояния границ. Кристаллографические превращения активируют только процесс спекания, так как активное состояние вызванное напряжением и образующимися дислокациями и другими дефектами структуры возникает только в момент превращения. Большое давления воздействует на процесс, изменяя диффузионного и кооперативного движения массы.

К химическим методам активирования порошков тугоплавких соединений можно отнести все способы, обеспечивающие получение дисперсных частиц, например, осаждение из растворов, синтез в плазме, синтез не стехиометрических соединений, а к химическим методам активирования процесса спекания – легирование металлами и соединениями, воздействие сублимации газовых сред [20].

### **1.5.2 Искровое плазменное спекание**

В последнее время эффективным методом консолидирования порошковых материалов с обозначением наноматериалов относящихся к классу конструкционных керамик [20]. Метод ИПС является инновационной технологией для получения материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, определяющими собой как керамические, так и смешанные металло-керамические матрицы [21].

Теория искрового плазменного спекания (ИПС) основана на явлении электрического искрового разряда, когда импульс тока высокой энергии мгновенно порождает искровую плазму при высоких локальных температурах между частицами, энергия искры испаряет загрязняющие вещества и оксиды на поверхности частиц до образования перемычки. Тепло концентрируется на поверхности частиц вызывая пластическую деформацию, которая способствует достижения высокой.плотности.

Прибор Plasma Sintering опроизводства японской фирмы Sinter land INC. Он направлен на проведение научных исследований и экспериментов, чтобы создать широкий спектр новых материалов серийного производства. Основным принципом системы является отсутствие использования оборудования, даже неподготовленный персонал может обеспечить эффективное и качественное спекание.

Технология ИПС даёт возможность работать на переднем плане порошковой металлургии: широчайшие возможности спекания различных неорганических материалов, включая чёрные и цветные металлы.

Процесс искрового плазменного спекания начинается с прессования порошкового материала под большим давлением. Затем подачей электрического импульса большой мощности, и формируем его с помощью генератора постоянного тока, в участках образования контактных перешейков между частицами спекаемого материала концентрируется энергия высокой плотности, которая обеспечивает высокую точность прессовки и однородность компактного материала.



Рисунок 19 – Установка искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering - Labox 650, Sinter Land, Япония) [22]

По сравнению с обычными методами система спекания искровой плазмы позволяет получать высококачественные спеченные материалы при более низких температурах и в течение более короткого времени. Например, возможно получение аморфных материалов за короткое время при температуре которая ниже чем температуры кристаллизации. Таким образом становится возможным контролировать полученную микроструктуру, контролировать рост кристаллов, сохранять исходные свойства материалов.

Спекание может проводиться под давлением, в присутствии инертных газов или также в вакууме. Система работает в диапазоне температур до 2400 °С [23]. Контроль температуры осуществляется с использованием термопары или пирометра. Все системы ИПС Thermal Technology позволяют программировать параметры давления, мощности и данные [21].



Рисунок 20 – Процесс искрового плазменного спекания

Технология ИПС была разработана и внедрена для сложных исследований новых материалов. Специально разработанное водяное охлаждение вакуумной камеры «вертикальный цилиндр», позволило увеличить размеры спеченных образцов. Высокоэффективная тепловая защита системы повысила удобство и безопасность обработки спеченных материалов. Кроме того, для повышения безопасности система имеет встроенные модули для визуального контроля и предупредительный сигнал, а также возможность автоматического управления [23].

Преимущества технологии ИПС:

- Общая плотность и пористость контролируемы
- Равномерное спекание не только однородных и разнородных материалов
- Удобноность для использования
- Высокая коэффициент КПД
- Испарение существующих примесей

- Производства деталей сразу в окончательной виде и получение профиля

- Минимальный размер зерна

- Минимальное влияние на структуру продукции

- Низкие себестоимости

Конкурентные преимущества технологии ИПС:

- Удаленное компьютерное программирование системы с выходом полной графической информации

- Сбор данных входит в стандартную комплектацию

- Гидравлическая система с цифровым сервоприводом для ультратонкого контроля силы

- Зависимости точного усилия поддерживаются от расширения или уплотнения материала

- Увеличенная рамка жесткости

- Открытый и гибкий дизайн системы

Все ThermalTechnology включают:

- Современные источники питания

- Полностью программируемые источники питания с возможностью регулировки сигнала в ходе рабочего процесса

- Гидравлическая система управляется сервоклапаном, для точного управления

- Передняя загрузка — открывающаяся передняя стенка камеры [25].

В настоящее время промышленные модели ИПС используются в производственном процессе ведущих современных автомобильных компаний, машиностроительными предприятиями, производителями электронных и оптических приборов и т.д.

Таблица 7 – Технические применения ИПС [23]

Материалы для электроники	Термоэлектрические полупроводники, магнетики и диэлектрики и др.
Наночастицы	Сплавы типа Al-Si
Твердосплавные инструментальные материалы	Вольфрамо-кобальтовые с кобальтовой связующей фазой (WC/Co), керамические или металлокерамические режущие инструменты, коррозионно-износостойкие материалы.
Алмазные инструментальные материалы	Соединение кобальта и бронзы, дроблёного и цельного камня, крошащие резцы и резервуары, режущие лезвия и пр.
Пористые материалы	Керамические и металлические биореакторы, фильтры, материалы аккумуляторных батарей.
Материалы для литья и прессования	Материалы для прессования, волочения, пресс-формы и т.п.

Основным отличием ИПС от ГП является способ нагревания, осуществляемый электрическим потоком, который пропускается непосредственно через пресс-форму. В этом случае искровой разряд (эффект плазма) возникает на границе контакта частиц материала, что облегчает перенос вещества с искровой плазмы и образование мостиков между частицами, их дальнейшее расширение и пластическую переориентацию частиц под влияниями внешнего давления (рисунке 21 Б).

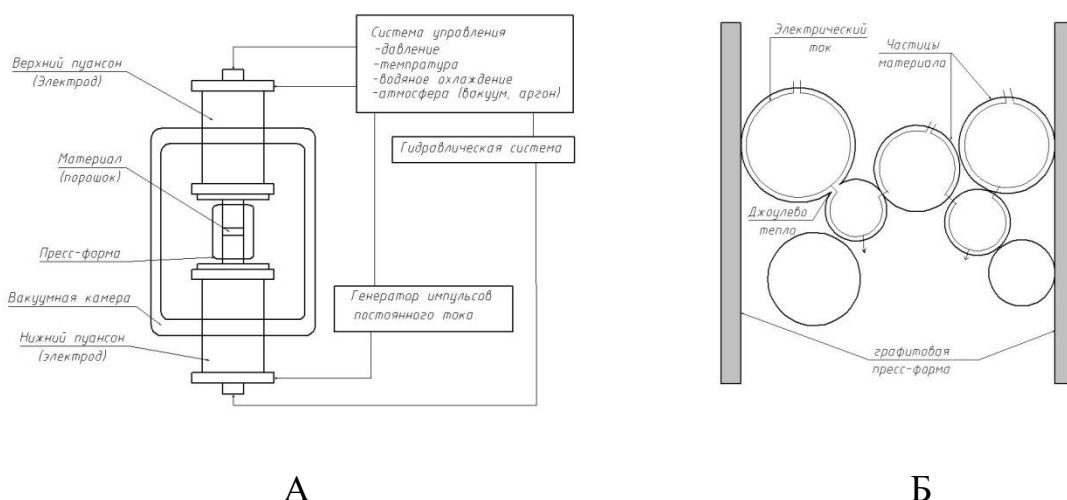


Рисунок 21 – Технология спекания искровой плазмы: А - базовая схема синтеза ИПС Б —общая схема нагрева методом ИПС



Также в процессе классического горячего прессования, тепловая энергия эффекта Джоуля сообщается с материалом из вне (от индукционного или резистивного нагревателя), в результате этого между центром и периферией (поверхностью) заготовки существует значительный градиент температур (пространственная неоднородность температуры) особенно при большом объеме заготовок. В связи с этим возможность горячего прессования крупногабаритных изделий ограничены из-за того что риск получения неоднородного материала и соответственно свойств. Кроме того, цикл горячего прессования занимает относительно большее время, поскольку приложение давления можно осуществлять только после определенной выдержки, необходимой для выравнивания температуры заготовки. Технология ИПС позволяет решить оба этих недостатка ГП: риск неоднородности изделия и большая длительность цикла [25].

## **1.6 Методы исследования состав материалов**

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) представляет собой тип электронного микроскопа, который создает изображения образца, сканируя поверхность сфокусированным пучком электронов. Электроны взаимодействуют с атомами в образце, создавая различные сигналы, которые содержат информацию о рельефе и составе поверхности образца. Электронный луч сканируется в шаблоне растрового сканирования, а положение луча объединяется с обнаруженным сигналом для создания изображения. SEM может достичь разрешения лучше, чем на 1 нм. Образцы можно наблюдать в высоком вакууме, в обычном СЭМ или в условиях низкого вакуума или влажности в переменном давлении или в окружающей среде и в широком диапазоне криогенных или повышенных температур со специальными инструментами [26].

Наиболее распространенным режимом является обнаружение вторичных электронов, испускаемых атомами, возбуждаемыми электронным пучком. Количество вторичных электронов, которое может быть обнаружено,

зависит от топографии образца. Сканируя образец и собирая вторичные электроны, которые испускаются с помощью специального детектора, создается изображение, отображающее топографию поверхности.

Чтобы использовать традиционную сканирующую электронную микроскопию, эти исследования вынуждены проводиться в высоком вакууме в камере для образца. Поэтому образцы, которые способны проводить газ, пар и так далее подвергаются предварительной сушке или замораживанию. С другой стороны, при исследовании диэлектрических веществ электронный пучок приводит к зарядке поверхности образца, для того что бы в свою очередь снизить качество получаемых изображений.



Рисунок 22 – Общий вид цифрового сканирующего электронного микроскопия типа EI Tescan G<sub>2</sub> Spirit Twin 120 kV Cryo-TEM

Процесс индуцированного тока в сканирующей электронной микроскопии используется для изучения р-п переходов, дефектов и свойства неосновных носителей в полупроводниках. Суть метода индуцированного тока является создание электронно-дырочных пар в полупроводнике.

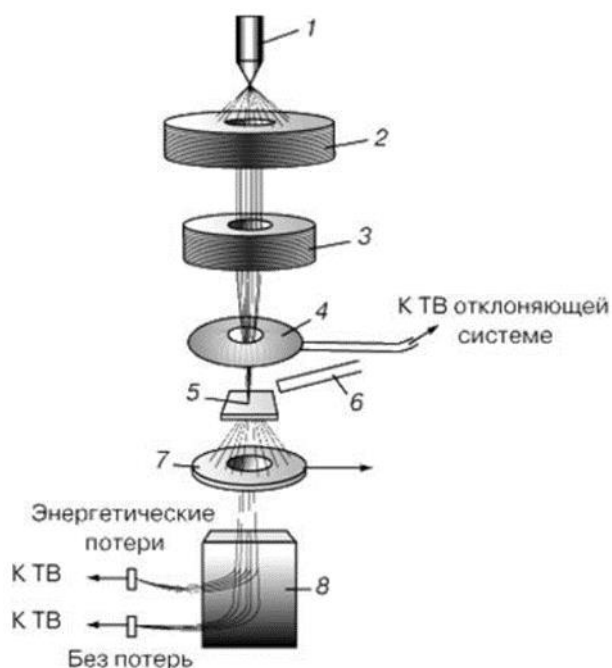


Рисунок 23 – Схема работы растрового электронного микроскопа.

1 – источник электронов; 2 – ускоряющая система; 3 – магнитная линза;  
4 – отклоняющие катушки; 5 – образец; 6 – детектор отраженных электронов;  
7 – кольцевой детектор; 8 – анализатор.

Обычная СЭМ требует, чтобы образцы отображались под вакуумом, поскольку газовая атмосфера быстро распространяется и ослабляет электронные пучки. Как следствие образцы, которые производят значительное количество пара например. мокрые биологические образцы или нефтеносные породы, должны быть либо высушены, либо криогенно заморожены. Процессы связанных с фазовыми переходами таких как сушка адгезивов или плавление сплавов, транспортировка жидкости, химические реакции и системы с твердым воздухом-газом, вообще не наблюдаются. Однако некоторые наблюдения живых насекомых были возможны.

Первая коммерческая разработка ESEM в конце 1980-х годов позволила наблюдать образцы в газовых средах низкого давления (например, 1-50 или 0,1-6,7 кПа) и высокой относительной влажности (до 100%). Это стало возможным благодаря созданию детектора вторичных электронов, способного работать в присутствии водяного пара и с помощью ограничивающих

давление апертур с дифференциальной накачкой на пути электронного пучка для разделения вакуумной области (вокруг пушки и линз) из камеры пробы.

Первые коммерческие ESEM были выпущены ElectroScan Corporation в США в 1988 году. Electroscan был захвачен компанией Philips (которая позже продала свое подразделение электроники в FEI Company) в 1996 году.

ESEM особенно полезен для неметаллических и биологических материалов, потому что покрытие углеродом или золотом не является необходимым. Пластмассы и эластомеры не могут быть подвергнуты регулярному исследованию, так как могут быть нанесены необработанные биологические изменения. Покрытие скрывает небольшие повреждения на поверхности образца и может уменьшить ценность полученных результатов. Рентгеновский анализ затруднен в местах с покрытием из тяжелого металла, поэтому углеродные покрытия обычно используются в обычных СЭМ, но ESEM позволяет выполнять рентгеновский микроанализ на непокрытых непроводящих образцах; однако некоторые специфические для ESEM артефакты вводятся в рентгеновский анализ. ESEM может быть предпочтительным для электронной микроскопии уникальных образцов из криминальных или гражданских действий, где судебный анализ может потребоваться повторно несколькими экспертами.

Можно исследовать образцы в жидкости с помощью ESEM или с помощью других методов жидкостной фазовой электронной микроскопии. [27]

Матричный метод, в котором свободный  $ZrO_2$  считался распределенным в матрице (кубическая фаза), дал приблизительно равные коэффициенты массового поглощения для моноклинной и кубической фаз. Полиморфная техника, в которой кубическая фаза считалась полиморфом  $ZrO_2$  и в которой использовались интегральные интенсивности, дала лучшие результаты.

Поэтому применялся метод рентгенофазового анализа (РФА).

Цель рентгенофазового анализа представляет собой идентификацию вещества в смеси совокупность его межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительных интенсивностей ( $I$ ) соответствующих линий на

рентгенограмме. Для этого, в соответствии с законом Брэгга- Вульфа, необходимо определить углы отражения  $\theta$ .

Качественный фазовый анализ осуществляется путем сравнения экспериментальных значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей поскольку у каждого вещества есть своя «картина», расположение линий на рентгенограмме. Объектами исследования фазового анализа являются металлы, сплавы, химические соединения, минералы и руды. Используя рентгенофазовый анализ, можно определить фазовый состав неметаллических включений в металлах (например оксиды, нитриды, карбиды и сульфиды так далее ), также распределения легирующих элементов внутри многофазных сплавах. Широкое применение рентгенофазового анализа объясняется хорошо развитой теорией, простотой непосредственностью получения качественных результатов, полученных образцов без нарушения и изменений после исследования [28].

Широко используются самые совершенные способы регистрации (ионизация и сцинтилляция счетчика) и улучшение фотографического метода (монохроматоры) расширили границы чувствительности.

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
4БМ81	Чалый Вячеслав Александрович

<b>Школа</b>	<b>ИШНПТ</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>ОМ</b>
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Инициатор проекта НИТПУ;</li> <li>– примерный бюджет проекта 213 911 тыс.руб.;</li> <li>– исполнители: руководитель проекта, инженер – разработчик (магистрант)</li> </ul>
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Проект выполняется в соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов»;</li> <li>– районный коэффициент- 1,3;</li> <li>– коэффициент доплат – 0,2;</li> <li>– накладные расходы – 16%;</li> </ul>
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Отчисления во внебюджетные фонды – 30,2 %

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НТИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Технико-экономическое обоснование научно-исследовательской работы;</li> <li>- Потенциальные потребители результатов исследования;</li> <li>- Swot-анализ НТИ.</li> </ul>
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Планирование комплекса работ по проведению НТИ;</li> <li>- Расчет бюджета затрат на НТИ.</li> </ul>
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности исследования	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Оценка эффективности НТИ;</li> <li>- Определение научно-технического уровня проекта.</li> </ul>

**Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):**

1. Матрица SWOT;
2. График проведения и бюджет НТИ.

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	02.03.20
---	----------

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОСГН	Якимова Татьяна Борисовна	К. Э. Н.		02.03.20

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
4БМ81	Чалый Вячеслав Александрович		02.03.20

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» имеет своей целью анализ перспектив и успешности научно-исследовательского проекта. Также в данном разделе разрабатываются механизмы управления и другие проектные решения этапа реализации проекта.

Достижение поставленной цели требует решения следующих задач:

- дать оценку коммерческому потенциалу проекта и перспективам его разработки;
- обозначить поэтапный план выполнения исследования;
- произвести расчёт бюджета исследования;
- оценить эффективность проекта по ресурсным и экономическим показателям.

### **4.1 Технико-экономическое обоснование научно-исследовательской работы**

Темой научного исследования является «Исследование закономерностей и механизмов консолидирования дисперсных керамических систем на основе оксидов алюминия и циркония»

Научное исследование посвящено исследованию закономерностей и механизмов консолидирования дисперсных керамических систем на основе оксидов алюминия и циркония.

Разработка НИР производится группой, состоящей из двух человек – руководителя и студента магистранта.

К изделиям, используемым в автомобилестроении и медицине, предъявляются высокие требования к механическим характеристикам. Составы связующего, описанные в данной работе, обладают высокими механическими характеристиками и могут быть использованы в этих отраслях промышленности.

## 4.2 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Из выявленных критериев целесообразно выбрать два наиболее значимых для рынка. На основании этих критериев строится карта сегментирования рынка.

В нашем случае целевым рынком является машиностроительная промышленность. Проведем сегментирование и построим карту сегментирования рынка. Сегментировать рынок по данной технологии формирования можно по следующим критериям: уровень цены, конкретные применения (таблица 4.1).

В карте сегментирования показано, что данная технология производства керамических изделий имеет низкий уровень конкуренции. Как видно, для рынка медицинских инструментов и наручных часов, продукции с низкой ценой имеет низкую степень конкуренции. Следовательно, продукции полученная с применением данной технологии с низкой ценой, привлекают предприятия, занимающиеся медицинскими инструментами и наручными часами в будущем.

Таблица 16 – Карта сегментирования рынка технологии ИПС

		Конкретные применения			
		Медицинские инструменты	Наручные часы	Двигатели автомобиля	Дисковод компьютера
Уровень цены	Высокая	***	**	*	*
	Средняя	**	**	**	*
	Низкая	*	*	***	***

\*\*\* - очень высокая степень, \*\* - высокая степень, \* - невысокая степень.



### 4.3 SWOT-анализ

SWOT– (Strengths – сильные стороны, Weaknesses – слабые стороны, Opportunities – возможности и Threats – угрозы) - представляет собой комплексный анализ исследования внешней и внутренней среды научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

SWOT – анализ НИР позволяет оценить факторы и явления, способствующие или препятствующие продвижению метода на рынок. Для анализа метода составлена таблица 16.

Сначала описываются сильные и слабые стороны НИР, для выявления возможностей и угроз для его реализации, которые проявились или могут появиться в его внешней среде.

Таблица 16 – SWOT–анализ НИР

Сильные стороны	Возможности во внешней среде
С1. Повышение эффективности производственных процессов; С2. Уменьшение пористости, увеличение твердости С3. Наличие необходимых установок для проведения испытаний; С4. Меньшие затраты на выпуск изделия.	В1. Появление дополнительного спроса на конечный продукт; В2. Возможность использования на мировом уровне; В3. Использование во многих отраслях; В4. Появление дополнительного спроса на новый продукт.
Слабые стороны	Угрозы внешней среды
Сл1. Малое количество предприятий по распространению и производству технической керамики. Сл2. Отсутствие квалифицированных работников для применения концепции в различных отраслях.	У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Повышение стоимости оборудования

Следующим этапом является выявление соответствия сильных и слабых сторон проекта условиям внешней среды. Данный анализ соответствий (или несоответствий) необходим для оценки необходимости каких-либо стратегических изменений. В табл. 17 представлены корреляции сильных сторон проекта и возможностей его реализации.

Таблица 17 – Сильные стороны проекта и возможности

Возможност и проекта		C1	C2	C3	C4
	B1	+	+	+	+
	B2	+	+	+	+
	B3	+	+	+	+
	B4	+	+	+	+

Из таблицы 18 следует, что сильные стороны проекта соответствуют возможностям реализации по параметрам : B1C1C2C3C4; B2C1C2C3C4; B3C1C2C3C4.

Таблица 18 – Слабые стороны проекта и возможности

Возможности проекта		Сл1	Сл2
	B1	+	+
	B2	+	-
	B3	0	-
	B4	-	0

Из таблицы 18 следует, что слабые стороны проекта коррелируют с возможностями реализации по параметрам: B1Сл1; B2Сл2

Таблица 19 – сильные стороны проекта и угрозы

Угрозы		C1	C2	C3	C4
	У1	+	+	0	+
	У2	0	+	-	-

Из таблицы 19 следует, что сильные стороны проекта соответствуют угрозам реализации по параметрам: У1С1; У1С2; У1С4; У2С2.

Проанализировав полученные данные, можно сказать, что наибольшую угрозу проекту предоставляет увеличение цены на оборудование и отсутствие спроса на новые технологии

#### 4.4 Планирование и график НИР

Трудоемкость выполнения НИР оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Разделим исследование на этапы, представленные в таблице 20.

Таблица 20 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель, Инженер
Выбор направления исследований	2	Изучение литературы по теме НИР	Инженер
	3	Составление плана работ	Инженер
	4	Выбор направления исследований	Руководитель, Инженер
Теоритические и экспериментальные исследования	5	Выбор порошков, проведение ситового анализа	Инженер
	6	Измерение насыпной плотности порошков	Руководитель, Инженер
	7	Изготовление навесок	Инженер
	8	Помол порошков в шаровой планетарной мельнице	Руководитель, Инженер
	9	Добавление к помолотым порошкам КМЦ	Руководитель, Инженер
	10	Холодное односторонне прессование при давлении 200-600 МПа	Инженер

	11	Спекание образцов в печи высокого сопротивления при 1600°С с выдержкой 1 ч.	Инженер
	12	Определение твердости по Роквеллу	Инженер
	13	Построение графиков, диаграмм, таблиц	Инженер
	14	Сравнительный анализ полученных образцов	Инженер
	15	Научное обоснование результатов	Руководитель, Инженер
Обобщение и оценка результатов	16	Анализ полученных результатов	Руководитель, Инженер
	17	Оценка эффективности полученных результатов	Руководитель, Инженер
Оформление отчета, по ВКР (комплекта документации)	18	Сдача отчета по ВКР	Инженер

#### 4.4.1 Определение трудоемкости выполнения работ

Для определения трудоёмкости работ используется опытно-статистический метод расчета ожидаемого времени выполнения работ в человеко-днях по формуле:

$$t_{ожi} = \frac{3 \cdot t_{mini} + 2 \cdot t_{maxi}}{5}, \quad (4)$$

где  $t_{ожi}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы, чел.-дн.;

$t_{mini}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{maxi}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Для установления продолжительности работы в рабочих днях используем формулу:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (5)$$

где  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$t_{ожi}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.;

$Ч_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, человек

Для удобства построения календарного план-графика, длительность этапов в рабочих днях переводится в календарные дни и рассчитывается по следующей формуле:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k, \quad (6)$$

где  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения одной работы, календ. дн.;

$T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$k$  – коэффициент календарности, предназначен для перевода рабочего времени в календарное.

Коэффициент календарности рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{T_{кг}}{T_{кг} - T_{вд} - T_{пд}}, \quad (7)$$

где  $T_{кг}$  – количество календарных дней в году;

$T_{вд}$  – количество выходных дней в году;

$T_{пд}$  – количество праздничных дней в году.

Определим длительность этапов в рабочих днях и коэффициент календарности:

$$k = \frac{T_{кг}}{T_{кг} - T_{вд} - T_{пд}} = \frac{365}{365 - 108 - 10} = 1,48$$

Длительность этапов в рабочих днях. Следует учесть, что расчетную величину продолжительности работ  $T_k$  нужно округлить до целых чисел.

#### 4.4.2 Техническая готовность НИР

Техническая готовность исследования отражает то, насколько выполнены запланированные этапы или работ. Численно показатель технической готовности выражается как отношение продолжительности работ, выполненных на момент исчисления этого показателя, к общей запланированной продолжительности работ, при этом следует учесть, что период исследования составляет примерно 6 месяцев, студент-дипломник выступает в качестве основного исполнителя.

Для выделения удельного значения отдельной работы из общей продолжительности работ используется формула:

$$y_i = \frac{T_{pi}}{T_p} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где  $y_i$  – удельное значение каждой работы в %;

$T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$T_p$  – суммарная продолжительность работ, раб.дн.

Техническую готовность индивидуальной работы определим по формуле:

$$\Gamma_i = \frac{\sum_{i=1} T_{pi}}{T_p} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где  $\sum_{i=1} T_{pi}$  – нарастающая продолжительность на момент выполнения  $i$ -той работы.[17]

Результаты расчетов приведены в таблице 21.

По данным таблицы 21 результате видно агломератов, что в исследовании для данной таблица работы задействовано два порошка человека выплавке (руководитель и инженер), а на отдельных выполнение НИР требуется 119 календарных процесса дней печи.

Таблица 21 – Временные показатели проведения НИР







№ Работы	Исполнители	Продолжительность работ				
		t <sub>min</sub> , чел-дн.	t <sub>max</sub> , чел-дн.	t <sub>ож</sub> , чел-дн.	T <sub>p</sub> , раб. дн.	T <sub>k</sub> , кал. дн.
1	Руководитель, Инженер	1	3	2	1	2
2	Инженер	20	30	18	18	27
3	Инженер	2	4	3	3	4
4	Руководитель, Инженер	1	3	2	1	2
5	Инженер.	2	10	8	8	12
6	Руководитель, Инженер	5	2	4	4	6
7	Инженер	1	20	9	9	13
8	Руководитель, Инженер	10	2	7	7	10
9	Руководитель, Инженер	1	6	3	3	4
10	Инженер	4	2	4	4	6
11	Инженер	1	2	2	2	3
12	Инженер	1	5	3	3	4
13	Инженер	3	6	4	4	6
14	Инженер	4	3	4	4	6
15	Руководитель, Инженер	1	1	1	1	2
16	Руководитель, Инженер	2	14	6	3	4
17	Руководитель, Инженер	2	2	2	1	2
18	Инженер	2	6	4	4	6
Руководитель					25	32
Инженер					80	119

#### 4.4.3 Построение график работ

В качестве графика можно использовать диаграмму Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

График строится в рамках таблицы 22 с разбивкой по месяцам и неделям (7 дней) за период времени всех работ. При этом работы на графике выделяются различной штриховкой в зависимости от исполнителей, ответственных за тот или иной этап работы.

Таблица 22 - Диаграмма Ганта

Этапы	Вид работы	Исполнители	$T_k$	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь
1	Составление и утверждение технического задания	Доцент, Инженер	2					
2	Изучение литературы по теме НИР	Инженер	27					
3	Составления плана работ	Инженер	4					
4	Выбор направления исследований	Доцент, Инженер	4					
5	Выбор порошков, проведение ситового анализа	Инженер	12					
6	Измерение насыпной плотности порошков	Доцент, Инженер	6					







разработке программного обеспечения. Данные по расходным материалам представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Материальные затраты

Наименование материалов	Цена ед. (руб.)	Количество	Сумма, (руб.)
Порошок Al, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , УДП TiO <sub>2</sub>	1800	0,5 кг	900
Флеш-карта 32GB	350	1 шт.	350
Бумага формата А4	250	1 уп.	250
Картридж для принтера	500	1 шт.	500
Канцтовары	100	1 шт.	100
Тетрадь	20	1 шт.	20
Итого			2120

Согласно таблице 23 расходы на материалы составляют  $C_{\text{мат}}=900+350+250+500+100+20=2120$  рублей.

#### 4.5.1 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ.

Для проведения научно-исследовательской работы проекта требуются следующие виды оборудования: Шаровая мельница «МШ-2», гидравлический пресс, Муфельная печь, Твердомер Роквелла. Оборудование имеется в наличии НИТПУ ИШНПТ.

Затраты на амортизацию оборудования рассчитываются по формуле:

$$Z_{\text{об}} = (Ц * F_{\text{ф}}) / (F_{\text{н}} * F_{\text{сс}}), \quad (11)$$

где Ц – цена оборудования, р.;  $F_{\text{н}}$  – номинальный фонд времени (рабочее время в году), ч;  $F_{\text{сс}}$  – срок службы оборудования, год;  $F_{\text{ф}}$  – фактическое время занятости оборудования в НИР, ч.

Вычисленная амортизация оборудования представлена в таблице 21. Данные взяты на основе отчета лаборатории.

Результаты расчетов представлены в таблице 24 Амортизация рассчитана на оборудование стоимостью более 100 тысяч рублей. Итоговые затраты на амортизацию оборудования составили 8392 рублей.

Таблица 24 – Расчет величины амортизационных отчислений

Наименование оборудования	Цена, Ц, руб.	Срок службы, F <sub>сс</sub> , год	Время эксплуатации, F <sub>ф</sub> , дн.	Затраты, Z <sub>об</sub> , руб.
Энергонапряжённая планетарная шаровая мельница «Активатор 2SL»	100000	15	10	183
Гидравлический пресс	120000	15	6	132
высокотемпературная печь сопротивления	4000000	10	3	3288
Твердомер роквелла	100000	15	4	73
Итого	3676			

#### 4.5.2 Расчет заработной платы

Для выполнения данной работы требуется 2 исполнителя : руководитель (доц.) и инженер (инж). Исходными нормативами заработной платы данных категорий, работающих является оклад, определяющий уровень месячной заработной платы в зависимости от объема и ответственности работ [20-21]. Месячный оклад руководителя составляет 33664 руб.,

Средняя заработная плата рассчитывается следующим образом:

Дневная з/плата = Месячный оклад/ 21 день.

Соответственно дневной оклад руководителя равен 1294 руб., а инженера-технолога –452 руб.

Расчеты затрат на основную заработную плату приведены в таблице 25. При расчете учитывалось, что в году 250 рабочих дней и, следовательно, в месяце 21 рабочий день, а затраты времени на выполнение работы по каждому.

исполнителю брались из таблицы 20. Коэффициент, учитывающий коэффициент по премиям  $K_{пр}=50\%$ , районный коэффициент  $K_{рк}=30\%$ . ( $K = K_{пр} * K_{рк} = (1 + 0,5) * (1+0,3) = 1,95$ );

Таблица 25 – Расчет основной заработной платы

Наименование этапов	Исполнитель и по категориям	Трудовое мкость, чел.-дн.	Заработная плата по тарифу (окладам) с учётом РК, руб.	Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., руб.	Итоговая з/п
1-18	Инженер	80	9489	$9489/21=452$	55234
1,4,6,8,9,15,16,17	Руководитель	25	33664	$33664/26=1294$	69069
Итого					124303

Таблица 26 – Расчет бюджета затрат

Наименование	Сумма, руб.	Порядок расчета
Материальные затраты	2120	Таблица 23
Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	3676	Таблица 24
Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	124303	Таблица 25
Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	14916	$(\text{осн. З. П.}) \cdot 0,12$ $124303 \cdot 0,12$
Отчисления на социальные нужды	42044	$(\text{осн. З. П.} + \text{доп. З. П.}) \cdot 0,302$ $(124303 + 14916) \cdot 0,302$
Затраты на научные и производственные командировки	-	-
Контрагентские расходы	-	-

Накладные расходы	26852	(сумма пунктов 1-7)*0,16 (2120 + 3676 + 124303 + 37728 + 0 + 0) * 0,16
Бюджет затрат НИР	213911	сумма всех затрат 2120+3676+124303+14916+42044+0+0+ +26852

\*Для расчета отчислений на социальные нужды использован процент для ТПУ 30,2% (0,302)

#### 4.6 Оценка ресурсоэффективности

Поскольку данная НИР относится к поисковым работам, то оценивать её эффективность преждевременно. Эффективность может быть определена только после проведения прикладных исследований, результатом которых будет получение конечного продукта, поэтому раздел оценки и сравнения эффективности результата научного исследования для нашей работы не имеет значение.

Основная часть работы выполнялась с применением следующего оборудования; пресс машины, планетарной мельницы «Активатор 2XL», печи высокого сопротивления, также в ходе работы был проведен эксперимент с применением полученных в ходе смешивания, прессования и спекания порошков. Полученные во время проведения эксперимента образцы не представляется возможным использовать повторно в других целях т. к. образец подвергался механическим воздействием и не сохранил первоначальных свойств.